

冶金研究



METALLURGY RESEARCH

(2005年)

主 编 王新华

副主编 李京社 朱 荣

冶金工业出版社

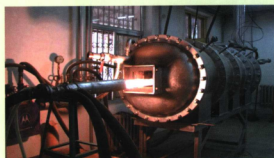


冶金研究

METALLURGY RESEARCH



连铸热模拟实验机



多功能燃烧炉

(北京科技大学冶金与生态工程学院实验技术中心设备)

ISBN 7-5024-3725-8



9 787502 437251 >

销售分类建议：冶金工程

ISBN 7-5024-3725-8

TF · 692 定价 60.00 元

冶金研究

(2005 年)

主 编 王新华

副主编 李京社 朱 荣

北 京

冶金工业出版社

2005

内 容 提 要

本书收录了冶金方面的学术论文 89 篇,内容涉及钢铁冶金、有色金属冶金、冶金物理化学、冶金环保等专业;重点对铁矿石烧结性能、高炉炼铁数学模型与数据库、冶金物流管理、连铸坯质量、钢中夹杂物形态、钢中合金元素行为、金属凝固与熔体性能、冶金环境保护等课题进行了深入探讨;所选论文内容均为近一两年的科研成果。

本书可供冶金、环保、能源、管理等领域的科研、生产、教学人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

冶金研究. 2005 年/王新华主编. —北京:冶金工业出版社, 2005. 4

ISBN 7-5024-3725-8

I. 冶… II. 王… III. 冶金—文集 IV. TF-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 018438 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 刘小峰 于 光 美术编辑 李 心

责任校对 王贺兰 李文彦 责任印制 牛晓波

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2005 年 4 月第 1 版, 2005 年 4 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 29.75 印张; 718 千字; 464 页; 1—1500 册

60.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

金属作为重要的基础原材料,在社会发展和人民生活中发挥着举足轻重的作用。尽管面临着其他材料的竞争,由于金属材料在资源储量、生产成本、回收再使用率和良好的综合性能等方面所具有的明显优势,在可以预见的将来,金属材料在材料工业中占据的统治地位不会改变。

冶金工业是国民经济发展的重要基础产业,二十多年来我国冶金工业取得了令人瞩目的成就,已发展成为世界第一产钢大国和重要的有色金属生产大国。可以预计,今后 10~20 年是中国冶金工业更快发展、整体实现现代化、走在世界前列的重要时期。为实现这一目标,冶金高等学校应该在人才培养和科学研究方面做出重要的贡献。

北京科技大学冶金学科是国内历史最悠久的冶金学科,渊源于 1895 年伊始的北洋大学矿冶系。1952 年全国高校院系调整时,由北洋大学、唐山交通大学、西北工学院等 5 所高校的矿冶学科组建成北京钢铁学院(1988 年改名为北京科技大学)并设立冶金系。冶金学科是北京科技大学的优势特色学科,师资雄厚,治学严谨,与冶金工业联系密切,半个世纪以来培养了大批高质量毕业生,获得了大批重要科学研究成果,为冶金工业的发展和冶金科技进步做出了重要的贡献,在国内、外享有很高声誉。

2002 年 4 月值北京科技大学建校 50 周年之际,北京科技大学发起举办了第一届“冶金工程科学论坛”,并对会议中发表的部分学术论文进行收集整理,由冶金工业出版社出版了《冶金研究(2002 年)》一书,受到了国内企业、院校、广大科技人员和冶金专业师生的欢迎。同年,北京科技大学还决定今后每年 4 月下旬都将定期举办“冶金工程科学论坛”,并对论坛上发表的学术论文进行整理,编辑出版《冶金研究》一书,以增强冶金学术交流,促进冶金科技发展,同时作为北京科技大学校庆的纪念。

“冶金工程科学论坛”学术报告范围包括冶金物理化学、钢铁冶金、有色金属冶金、冶金能源技术、冶金环境保护等领域的科学研究成果、新工艺、新技术、新产品等,欢迎国内冶金院校和企业的广大科技工作者踊跃投稿,共同办好“冶金工程科学论坛”。

王新华

2005 年 3 月 6 日



若干铁矿粉烧结基础特性的实验研究(沈惠国 杜建新 吴胜利).....	1
烧结配加球团矿和块矿的熔滴性能研究(邱成国 贾彦忠 梁德兰).....	6
高比例进口矿粉烧结配矿试验研究(王冬青 张建良 单泊华 等)	10
合理利用韶钢地方铁矿粉的实验研究(吴胜利 毛爱香 冯根生 等)	16
铁矿石软熔性能试验软件系统(范 军 贾彦忠 梁德兰)	22
赤铁矿球团焙烧过程研究(范 军 贾彦忠 梁德兰)	26
球团矿焙烧制度优化(青格勒 王学峰 刘文运 等)	31
BSO 溶液对焦炭热态性能影响的研究(刘 杰 顾 颖 魏雪晴 等)	37
高炉高温区内烧结矿与块矿交互反应性的新概念 (吴胜利 孙金铎 杜建新 等)	42
高炉炉缸铁水流动的数值模拟(孙天亮 程素森 杨天钧 等)	47
以炉热指数预报高炉铁水含硅量和铁水温度的数学模型 (魏 丽 杨世山 张 飞 等)	55
耦合反应对高炉铁水含硅量影响的实验研究(文振国 贾彦忠 赵新国)	61
Access 数据库在高炉喷煤中的应用分析(张 娜 高 斌 孟祥龙)	65
综合炼铁工艺与经济效益确定富氧喷煤高炉适宜富氧率 (徐东良 赵晓明 任铁军 等)	70
首钢高炉渣黏度实验室研究(郭汉杰 孟宪民 陆旭忠 等)	75
高 Al_2O_3 含量高炉炉渣的流动性能研究(张宗旺 周 卫 赵晓骏 等)	80
高炉风口图像分析处理与特征提取(贾 谡 高征钊)	86
不同水冷通道的铜冷却壁实验研究(宗燕兵 苍大强 崔 衡 等)(英文)	91
镁基脱硫剂特性及影响因素的研究(刘正波 底根胜 郭汉杰)	97
KR 法铁水脱硫水模型实验研究(田广亚 徐 强 闵通宏 等)	102
铁水炉外增硅脱硫试验研究(朱利斌 李京社 王玉刚 等)	107
时空多尺度结构及其效应在炼钢高效化中的应用(王训富 李士琦 刘明忠)	113
转炉炼钢脱碳过程的非平衡态热力学模型(程云霞 储少军)	119
基于转炉炉气在线分析的钢液碳含量和温度预报模型 (李修安 成国光 张 莹 等)	123
转炉脱磷—脱碳冶炼工艺及其物流参数解析 (卢春生 陈 骥 徐安军 等)	130
宣钢转炉炼钢厂生产流程连续化程度的解析(高佳蓉 田乃媛 李相臣)	136
马钢 CSP 生产线炼钢→精炼工序物流分析(汪开志 张建平 田乃媛)	141
电炉炼钢不同热装铁水比例热平衡研究(李晓强 朱 荣 焦 兵 等)	146
50t 电炉热装铁水工艺研究与应用(何庆文 杨振国 刘 青 等)	150
安钢电炉流程生产高碳钢过程氮含量的控制研究(王世宇 傅 杰 李 晶 等)	156

IV 冶金研究(2005 年)

莱钢 50t 电炉炉壁碳—氧喷吹系统的应用(刘建辉 朱 荣 王勤朴 等).....	161
USTB 氧气喷吹系统在衡钢电弧炉上的应用(焦 兵 朱 荣 李晓强 等).....	165
单嘴精炼炉混匀特性水模型研究(赵 建 王 华 成国光 等).....	169
RH-MFB 精炼钢水温度预测模型研究(吴 凯 刘 青 韩传基 等).....	174
AOD 炉冶炼含氮不锈钢过程中氮含量控制的数学模型(陈 宏 陈伟庆).....	179
基于过程解析的全连铸生产调度模型(刘 青 黄星武 富平源 等).....	184
连铸板坯结晶器中间包水口吹氩水模型研究(郝 芳 张炯明 王新华 等).....	192
小容量四流小方坯中间包挡墙的数值模拟优化(李华龙 张家泉 王维维 等).....	198
保护渣对板坯连铸结晶器平均热流密度的影响(钟忆生 张家泉 潘 辉).....	203
板坯结晶器两孔水口与三孔水口的比较研究(胡 皓 赵和明 王新华 等).....	207
板坯连铸结晶器内流场表面特性水模型实验研究(杨荣光 陆巧彤 王新华 等).....	215
合金钢连铸机高效化改造(王洪军 朱 荣 李全君 等).....	221
系统思考解决水气喷嘴堵塞问题(梁建国 李京社 杨振国 等).....	226
彩色视频显微仪在铸坯夹杂物研究中的应用(王文科 张炯明 王新华).....	231
拉速变化过程中连铸板坯皮下夹杂物的研究(赵紫锋 李 宏 张炯明 等).....	237
钢中碳含量对连铸板坯纵裂纹的影响(柳向梅 赵国燕 蔡开科 等).....	242
连铸大方坯轻压下内裂纹趋势预报(赵国燕 李桂军 包燕平 等).....	247
低碳冷镦钢小方坯低倍缺陷的研究(马富平 薛正学 包燕平 等).....	252
45 钢连铸坯质量研究(孔祥涛 包燕平 孙彦辉 等).....	256
连铸异形坯清洁度研究(张 军 陈高兴 刘建华 等).....	262
晶粒度与洁净度关系的数学模型研究(黄 诚 毛璟红 宋 波 等).....	268
炉外精炼和浇铸过程钢水内部的液体流动、传热和颗粒运动	
(张立峰 Brian G. Thomas)(英文).....	274
炉渣精炼技术的应用研究(潘 辉 张 婕 丛玉伟 等).....	281
钢中夹杂物颗粒方法研究(尚德礼 黄 浪 王习东 等)(英文).....	285
应用 DLCA 模型对钢水中夹杂物粒子集团凝聚过程动力学行为的模拟研究	
(温 娟 李 宏 王万军 等).....	289
首钢 72A 钢洁净度研究(新庆峰 王海涛 许中波 等).....	296
国内外 72A 钢洁净度对比(新庆峰 许中波 王海涛 等)(英文).....	301
低碳钢中硫的作用和控制(施 瑜 傅 杰 吴华杰).....	308
含氮不锈钢冶炼工艺研究(李京社 王忠诚 薛颖健 等).....	313
齿轮钢子钢号 20CrMnTiH3 开发研究(郭颖韬 翟正龙 刘建华 等).....	318
钛氧化物冶金在非调质钢中的应用(罗志涛 宋 波 王福明 等).....	324
含钛不锈钢中 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 型夹杂物形成条件的热力学分析(郑宏光 陈伟庆).....	329
含硼低碳钢的高温延塑性研究(李文英 陈伟庆 袁 辉 等).....	333
含镍高强结构钢的变形抗力模型(孙学义 宋红梅 林 勤 等).....	338
钼系复合合金对钢液脱氧行为的研究(吕俊杰 姜周华 李 阳 等).....	343
锡在钢中分布状态的研究(朱 辰 王立峰 张永军 等).....	349
锡对钙钛脱氧钢易切削性能的影响(李亚波 董 杰 殷 浩 等).....	353

锡对钢材易切削性能及热塑性的影响(殷浩 朱荣 李联生等).....	357
用钙和稀土联合处理研制低碳易切削钢(周平 董杰 朱荣等).....	362
脉冲电流作用下钢液中电磁场分布的数值计算(张荣 李玲珍 何鹏等).....	367
电脉冲处理对电工钢凝固组织影响试验研究(李红雨 王静松 许建国等).....	372
电脉冲处理对 HP295 铜铸坯凝固组织的影响(宋军涛 苍大强 章俊等).....	377
电脉冲处理对近共晶成分铝硅合金凝固过程及凝固组织的影响 (张莉霞 王静松 石向东等).....	381
碱金属熔盐体系中 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 电化学行为的研究(张曦 焦树强 朱鸿民).....	386
若干锡基二元和 Sn-Zn-M(M: Bi, In, Ag)三元无铅钎料合金的表面张力 (徐艳坤 李作安 曹战民等).....	390
低氧氟化物体系中碳电极上的阳极过程研究(王桂华 郭小丽 朱鸿民).....	395
燃料电池质子交换膜电导率的测试方法研究(王博 王新东 王文红等).....	399
模式识别法研究低熔点热电池用熔盐电解质(高贵华 马瑞新 罗远辉等).....	404
用硫酸锰溶液直接制备高纯四氧化三锰的难点和进展 (邹兴 陈德胜 孙宁磊等).....	408
气相还原制备 Nb_3Sn 合金超微粉末(朱骏 李宏杰 孙根生等).....	413
氧化锌铝溅射靶材及其薄膜的制备(刘斌 马瑞新 邵伟等).....	417
无污染脱氧体脱氧的影响因素研究(彭波 周国治 李福桑等).....	421
质量三角形模型在熔渣局部互熔区黏度预报中的应用 (王丽君 陈双林 周国治).....	428
扫描速度与矿物粒度对 XRD 法定量铁酸钙含量的影响 (张凌文 郭兴敏 周国治).....	433
若干耐火材料体积密度和气孔率的实验研究(李小华 曹永国 吴胜利).....	437
转炉渣随煤粉喷吹对煤粉燃烧率的影响(宗燕兵 张军 苍大强等)(英文).....	442
烧结电除尘器板线配置优化试验研究(莫志英 宗燕兵 何鹏等).....	447
提高高炉净环水浓缩倍数的缓蚀阻垢试验研究(严晔楠 苍大强 李素芹等).....	453
中国废铝再生的意义、现状、机遇与挑战(王永恒 卢惠民).....	458

若干铁矿粉烧结基础特性的实验研究

沈惠国^{1,2} 杜建新¹ 吴胜利¹

(1 北京科技大学 2 江阴兴澄特种钢铁有限公司)

摘 要:本文针对兴澄特钢常用的 10 种铁矿粉,研究了其同化性能、液相流动特性、黏结相自身强度、连晶固结强度等烧结基础特性。研究结果表明,兴澄特钢目前使用铁矿粉的烧结基础特性各不相同,各种铁矿粉之间存在烧结互补特性。研究铁矿粉的烧结基础特性为优化烧结配矿以及选择矿种提供了基础信息和技术依据。

关键词:烧结 铁矿粉 烧结基础特性

THE EXPERIMENTAL STUDY ON IRON ORE SINTERING BASIC CHARACTERISTICS

Shen Huiguo^{1,2} Du Jianxin¹ Wu Shengli¹

(1 University of Science and Technology Beijing

2 Xingcheng Special Steel Works Co., Ltd.)

Abstract: After researched sinter basic characteristics, include assimilability, fluidity of liquid phase, self-intensity of adhere phase, and crystal intensity and so on, the paper reports that the sinter basic characteristics of the 10 kinds of iron ores from Xing Steel is different, and there are interaction characters between different kinds of iron ore. Basing on that, the paper also offers the basic information to select used ores and optimizes sintering ore-proportion.

Keywords: sintering iron ores sintering basic characteristic

1 引言

高碱度烧结矿是兴澄特钢厂高炉炼铁的主要含铁原料。随着高炉炼铁技术的不断进步,对自产烧结矿质量的要求越来越高,而且要求降低烧结矿成本。

从烧结工艺而言,随着设备的不断改进以及操作水平的逐步提高,用传统的方法来进一步改善烧结技术经济指标的空间越来越小。在这一现状下,人们对烧结原料——铁矿粉的重视程度大增,希望依靠烧结自身精料来加快烧结技术的进步。

事实上,铁矿粉的自身特性对烧结过程有非常重要的影响。近年来,铁矿粉烧结基础特性的发现以及评价体系的创立^[1],使得人们充分认识了铁矿粉在烧结过程的高温行为和作用,为烧结优化配矿以及工艺过程优化奠定了理论和实验基础。

为了从技术和经济两个方面为兴澄特种钢铁有限公司的烧结优化配矿提供重要依据,本文应用北京科技大学在烧结优化配矿方面的最新理论和技术,对兴钢常用铁矿粉的烧结基础特性进行了研究。

2 实验方法

铁矿粉的烧结基础特性主要包括:铁矿粉的同化性、液相流动性、黏结相自身强度、连晶固结强度。实验方法采用微型烧结法,微型烧结法所用的主要设备包括微型烧结装置(如图 1 所示)、压样装置和抗压强度检测装置等。

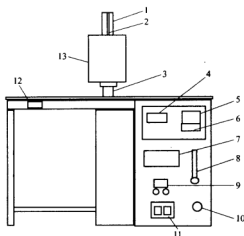


图 1 微型烧结实验装置示意图

- 1—石英管;2—热电偶;3—试样台及升降装置;4—温控仪电流表;5—温控仪显示器;
6—温控仪设置按钮;7—温度表;8—气体流量表及调节旋钮;9—升降装置速率表
及调节旋钮;10—气体转换开关;11—电源开关;12—升降装置开关;
13—红外线快速高温炉

铁矿粉烧结基础特性的测定方法已在相关文献中报道^[2~5]。

江阴兴澄特种钢铁有限公司烧结工序目前常用的铁矿粉有 10 种,进口铁矿粉占大多数,这些铁矿粉的化学成分如表 1 所示。

表 1 10 种铁矿粉的化学成分(%)

矿石	TFe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S	P	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	烧损
A	63.07	0.26	3.73	0.10	2.34	0.10	0.070	0.073	0.049	0.034	0.096	2.99
B	57.81	0.25	4.42	0.16	1.36	0.10	0.005	0.044	0.036	0.036	0.063	11.54
C	57.20	0.20	5.30	0.44	2.57	0.18	0.019	0.038	0.014	0.015	0.150	9.45
D	66.46	0.19	2.76	0.16	0.72	0.04	0.004	0.028	0.045	0.028	0.036	0.94
E	67.20	0.22	1.03	0.04	0.65	0.11	0.008	0.029				1.59
F	65.70	10.20	4.64	0.51	0.17	0.37	0.004	0.010	0.035	0.038	0.030	1.34
G	65.40	0.41	3.76	0.04	1.23	0.09	0.005	0.035				0.33
H	66.38	27.90	6.66	0.49	0.28	0.29	0.018	0.025	0.071	0.069	0.058	0.44
I	55.80	0.52	16.88	0.36	1.52	0.15	0.006	0.040	0.054	0.053	0.041	1.32
J	65.20	0.30	3.28	0.10	1.36	0.92	0.011	0.058				1.10

3 实验结果及分析

3.1 兴澄特钢烧结用铁矿粉的同化性能

依照文献[2]的实验方法测定所获得的兴钢铁矿粉的最低同化温度比较如图2所示。

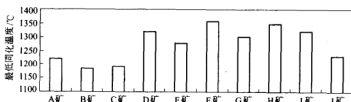


图2 兴钢10种铁矿粉的最低同化温度比较

由实验结果可知:不同种类铁矿粉的同化性各不相同,且有着较大的差别。同化能力很强(最低同化温度低于1200℃)的矿粉有B矿和C矿;同化能力较强(最低同化温度在1200~1250℃)的矿粉有A矿和J矿;同化能力中等(最低同化温度在1250~1325℃)的矿粉有E矿、G矿、D矿及I矿等4种铁矿粉;同化能力较弱(最低同化温度高于1325℃)的矿粉有F矿和H矿。

烧结矿是以液相固结为主,同化性表征了铁矿粉在烧结条件下生成低熔点液相的能力,这一指标过低将不利于混合料的造块,而过高则会破坏烧结层透气性,从而影响铁矿粉的固结。在兴钢使用的矿粉中,单种矿粉显然无法完全满足上述要求,因此需要搭配使用。掌握了所用铁矿粉的同化性能,我们就可以根据生产需求进行合理配矿。

3.2 兴澄特钢烧结用铁矿粉的液相流动特性

采用文献[3]的实验方法测定的兴钢10种铁矿粉的液相流动性指数如图3所示。

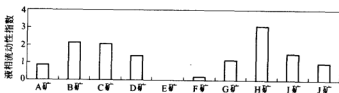


图3 兴钢10种铁矿粉的液相流动性指数比较($T=1280^{\circ}\text{C}$, $R_2=4.0$)

根据实验结果可知,不同种类铁矿粉的液相流动性有很大差异。流动性很强(流动性指数大于3.0)的矿粉有H矿;流动性较强(流动性指数在1.5~3.0)的矿粉有B矿、C矿及I矿等3种铁矿粉;流动性中等(流动性指数在0.5~1.5)的矿粉有A矿、D矿、G矿及J矿等4种铁矿粉;流动性较弱(流动性指数小于0.5)的矿粉有E矿和F矿。

铁矿粉的同化性能只是反映了其低熔点液相的生成能力,并不能完全反映出有效黏结相的数量。当烧结液相的黏度适宜时,有助于烧结矿形成微孔海绵状结构的有效固结,从而获得高质量的烧结矿。因此,适宜的液相流动性是确保烧结矿有效固结的基础。

就兴钢使用的铁矿粉来说,液相流动性中等的铁矿粉可以多用,而流动性过强或过弱的铁矿粉则无法单独使用,必须搭配使用,例如流动性弱的 E、F 矿就必须与流动性较强的 H、B、C、I 矿搭配使用。

3.3 兴澄特钢烧结用铁矿粉的黏结相自身强度

采用文献[4]的实验方法,对兴钢 10 种铁矿粉的黏结相自身强度进行了测定,结果如图 4 所示。由图可见,不同种类铁矿粉的黏结相自身强度各不相同。黏结相自身强度较大(抗压强度大于 800N/试样)的矿粉有 J 矿、I 矿、E 矿及 F 矿等 4 种铁矿粉;黏结相自身强度中等(抗压强度在 400~800N/试样)的矿粉有 D 矿、G 矿、A 矿及 H 矿等 4 种铁矿粉;黏结相自身强度较弱(抗压强度在小于 400N/试样)的矿粉有 C 矿和 B 矿。

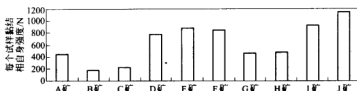


图 4 兴钢 10 种铁矿粉的黏结相自身强度比较($T=1280^{\circ}\text{C}$, $R_2=2.0$)

黏结相自身强度表征的是液相型烧结中黏结相在凝固后抵抗破损的能力,其指标值越大,则烧结矿的固结强度就越高。因此,使用黏结相自身强度较大的矿粉是获得性能优良的烧结矿的重要条件之一。就兴钢使用的 10 种矿粉来说,可以优先选择 J 矿、I 矿、F 矿、E 矿等铁矿粉,其次是 D 矿、G 矿、A 矿、H 矿等铁矿粉,而 C 矿、B 矿等铁矿粉的黏结相自身强度很低,在可能的条件下,应当少用或者不用。

3.4 兴澄特钢烧结用铁矿粉的连晶固结强度

采用文献[5]的实验方法测定的兴钢 10 种铁矿粉的连晶固结强度结果如图 5 所示。

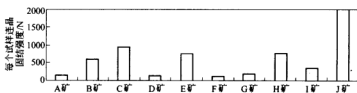


图 5 兴钢 10 种铁矿粉的连晶固结强度比较($T=1280^{\circ}\text{C}$, $t=4\text{min}$)

根据实验结果可知,不同种类铁矿粉的连晶固结强度也有很大差异。连晶固结强度很高(抗压强度大于 1500N/试样)的矿粉是 J 矿;连晶固结强度较大(抗压强度在 800~1500N/试样)的矿粉有 C 矿;连晶固结强度中等(抗压强度在 400~800N/试样)的矿粉有 B 矿、E 矿及 H 矿等 3 种铁矿粉;连晶固结强度较弱(抗压强度在小于 400N/试样)的矿粉有 A 矿、D 矿、F 矿、G 矿及 I 矿等 5 种铁矿粉。

在液相型固结的烧结矿中,连晶固结是由于物料化学成分和热源的偏析而产生的一种

补充固结方式。同黏结相自身强度一样,铁矿粉的连晶固结强度指标也是越大越好。显然使用连晶固结强度大的矿粉有利于烧结矿固结强度的改善。但是,需要指出的是,相对前述的同化性能、液相流动特性、黏结相强度等主要的烧结基础特性而言,连晶固结强度对烧结矿产质量的影响相对较小。因此,应在满足同化性能、液相流动特性、黏结相强度要求的情况下,兼顾铁矿粉的连晶固结强度。

4 结论

通过对江阴兴澄特种钢铁有限公司烧结工序目前常用的 10 种铁矿粉的烧结基础特性的研究和分析,可以归纳得到如下认知:

(1) 各种铁矿粉的烧结基础特性有着很大的差异,说明它们在烧结过程中的高温行为和作用是不同的。这是依靠化学成分等常温特性评价铁矿粉的传统方法所无法认识的重要配矿依据。

(2) 合理选用黏结相强度高,同化性及液相流动性适中的铁矿粉,能够获得烧结技术指标优良的烧结矿。

(3) 通过把握不同种类的铁矿石烧结基础特性,依据烧结特性互补原理,可以有效地指导铁矿粉搭配,最大限度地利用铁矿粉资源,从而提高企业经济效益。

参考文献

- 1 吴胜利,刘宇,杜建新,米坤,林鸿. 铁矿石的烧结基础特性之新概念. 北京科技大学学报, 2002, 24(3): 254~257
- 2 吴胜利,刘宇,杜建新,米坤,林鸿. 铁矿粉与 CaO 同化能力的试验研究. 北京科技大学学报, 2002, 24(3): 258~261
- 3 吴胜利,杜建新,刘宇. 铁矿粉烧结液相生成特性的评价. 冶金研究. 北京:冶金工业出版社, 2002: 18~22
- 4 吴胜利,邱爱华,刘宇,杜建新,刘永顺,张典波,万海明. 铁矿粉烧结黏结相自身强度的试验研究. 见: 2002 年全国炼铁生产学术会议暨炼铁年会文集, 2002: 403~406(内部资料)
- 5 吴胜利,刘芳,杜建新,刘宇,万海明. 铁矿粉的铁矿物连晶特性的实验研究. 冶金研究. 北京:冶金工业出版社, 2004: 26~30

烧结矿配加球团矿和块矿的熔滴性能研究

邱成国 贾彦忠 梁德兰

(北京科技大学)

摘 要:在烧结矿、球团矿、块矿冶金性能试验的基础上,设计了不同种类和比例的配料方案,通过对多种配料方案软熔性能测试结果,分析出炉料结构对综合炉料高温冶金性能的影响,获得高炉合理炉料结构。

关键词:烧结矿 炉料结构 软熔性能

STUDY ON SOFTENING-MELTING PROPERTIES OF SINTER WITH PELLET AND RUBBLE ORE

Qiu Chengguo Jia Yanzhong Liang Delan

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Several burden charge approaches with different stuffs and its proportion were designed according to testing from the softening-melting properties of sinters, pellets and rubble ore. The influence of charge composition on metallurgical properties was analyzed and the optimized charge composition for the present condition is obtained.

Keywords: sinter charge structure softening - melting property

1 引言

目前,我国高炉通常采用双碱度炉料搭配的炉料结构,其中使用的高碱度矿种为高碱度烧结矿,低碱度矿种为酸性球团矿或者块矿^[1,2]。高碱度烧结矿良好的冶金性能对保持综合炉料的质量起到了重要作用,所以当前进行合理炉料结构方案设计时,一般会遵循以高碱度烧结矿为主的原则。然而烧结矿或者其他矿种的改变对综合炉料的影响还不能被准确预测,所以当烧结矿的配料或者烧结工艺有所改变^[3],配加的球团矿或块矿有所改变时,就必须通过试验研究,重新认识综合炉料的高温冶金性能。本文通过对几种烧结矿、块矿、球团矿的高温冶金性能的试验研究,设计了不同的综合炉料配矿方案,在对综合炉料高温冶金性能测试基础之上,分析了不同炉料搭配对综合炉料高温冶金性能的影响。通过试验研究不仅对这几种炉料有了进一步了解,同时也可以指导高炉的合理用料,有利于高炉的顺行。

2 试验原料及研究方法

2.1 试验原料

试验中使用了3种烧结矿,编号分别为烧1、烧2、烧3。这3种烧结矿化学成分相近,二元碱度均在1.7左右,铁品位、MgO和 Al_2O_3 含量均较高。两种块矿和球团矿均为国外进

口矿,其铁品位较高, SiO_2 较低。具体化学成分如表 1 所示。

表 1 试验用原料化学成分(%)

原 料	TFe	FeO	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3
烧 1	59.41	9.5	7.9	4.7	2.14	1.74
烧 2	58.73	8.15	8.01	4.7	2.23	1.7
烧 3	59.01	7.84	8.13	4.8	2.18	1.67
块 矿 1	68.95	0.48	0.002	0.76	0.033	0.48
块 矿 2	64.97	0.42	0.012	2.7	0.03	1.6
球 团 矿	66.74	0.9	0.923	2.2	0.14	0.516

2.2 试验方法

通过对单一炉料和综合炉料进行高温荷重还原软化—熔滴性能测试,来研究和评价炉料结构。高温荷重还原软化—熔滴试验参数如表 2 所示^[1,4,5]。

表 2 高温荷重还原软化—熔滴试验参数

试验名称	高温荷重软化—熔滴性能
反应器尺寸	$\phi 50\text{mm} \times 300\text{mm}$ 石墨管
试样高度	$60 \pm 1\text{mm}$
试样粒度	$10.0 \sim 12.5\text{mm}$
升温速率	$< 900^\circ\text{C}, 10^\circ\text{C}/\text{min}; 900^\circ\text{C}$ 恒温 $30\text{min}; > 900^\circ\text{C}, 5^\circ\text{C}/\text{min}$
气体组成	$\text{N}_2(70\%) + \text{CO}(30\%)$
气体流量	$10\text{L}/\text{min}$

为模拟高炉环境,试样底层、顶层各放置 10g 焦炭。试验中需要测量或计算的指标有软化开始温度 $T_{10\%}$ ($^\circ\text{C}$),即试样收缩 10% 的温度;软化结束温度 $T_{40\%}$ ($^\circ\text{C}$),即试样收缩 40% 的温度;软化温度区间 ΔT ($^\circ\text{C}$),即 $T_{40\%} - T_{10\%}$;熔融开始温度 T_s ($^\circ\text{C}$);最大压差 Δp_m (Pa);滴落温度 T_d ($^\circ\text{C}$);熔融温度区间 ΔT_d ($^\circ\text{C}$);透气性指数,即特性值 S ($\text{kPa} \cdot ^\circ\text{C}$)。通过上述指标对炉料的高温冶金性能进行分析、比较^[4,5]。

3 结果与讨论

3.1 单种炉料软熔性能

对 3 种烧结矿、2 种块矿和 1 种球团矿进行了荷重还原软化—熔滴性能试验,其结果如表 3 所示。

表 3 单种炉料荷重还原软化—熔滴性能试验结果

原 料	$T_{10\%}/^\circ\text{C}$	$\Delta p_m/\text{Pa}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$S/\text{kPa} \cdot ^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$\Delta T_d/^\circ\text{C}$
烧 1	1108	2833	1517	123	141	205
烧 2	1090	2272	1501	126	151	217
烧 3	1076	1914	1497	73	148	182
块 矿 1	1116	2463	1407	62	149	225
块 矿 2	1017	4783	1417	177	148	215
球 团 矿	1010	3830	1417	26	129	149

从单种原料荷重还原软化—熔滴性能来看,由于烧结配料相差不大,其烧结矿成分相近,所以3种烧结矿软熔性能亦相近,由于烧结矿的碱度较低,其软化开始温度和滴落温度与高碱度烧结矿相比都相对较低。与块矿、球团矿相比,烧结矿的软化开始温度、滴落温度均较高,除块矿1外,其他球团矿和块矿的软化开始温度及滴落温度明显较低,其最大压差较大,其中块矿2的性能最差,软化温度低,最大压差高。

从化学成分上分析认为块矿1的含铁品位最高,渣量最少,因此可以生成低熔点的物质少,致使软化开始温度很高,软化区间比较窄,同时低渣量也可以使炉料的透气性能保持良好。块矿1、块矿2和球团三者相比较,块矿2渣量最多,生成大量的黏性渣造成气体阻力增加,从而使特性值 S 较高。

一般认为球团矿具有良好的透气性^[1],这里也可以得到验证,球团矿的特性值 S 仅为26 kPa·℃,明显低于其他的炉料。

3.2 综合炉料软熔性能

为了模拟高炉进行综合炉料结构试验研究,我们选择了7种配矿方案,各方案炉渣碱度为1.18,为了控制综合炉料的碱度,添加了少量的硅石。其配料方案如表4所示。

表4 综合炉料配料方案

编号	炉料结构组成	编号	炉料结构组成
综1	83%烧1+16%块矿2+硅石	综5	82%烧结矿2+12%块矿2+5%球团+硅石
综2	82%烧1+9%块矿2+8%块矿1+硅石	综6	82%烧结矿3+8%块矿2+8%块矿1+硅石
综3	82%烧1+12%块矿2+5%球团+硅石	综7	82%烧结矿3+12%块矿2+5%球团+硅石
综4	82%烧结矿2+8%块矿2+8%块矿1+硅石		

根据以上配料方案进行综合炉料的荷重还原软化—熔滴性能试验,所得结果如表5所示。

表5 综合炉料荷重还原软化—熔滴性能试验结果

编号	$T_{30\%}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta p_m/\text{Pa}$	$T_d/^{\circ}\text{C}$	$S/\text{kPa}\cdot^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_d/^{\circ}\text{C}$
综1	1097	4137	1461	186	143	139
综2	1123	1635	1478	42	134	107
综3	1112	2404	1474	50	156	115
综4	1107	2355	1479	55	137	87
综5	1042	2877	1480	130	182	188
综6	1084	1692	1491	49	174	136
综7	1095	2351	1492	78	148	153

综合炉料配料方案均以烧结矿为主,添加少量块矿或球团矿,综合炉料的高温冶金性能相对于单一的炉料都具有一定的改变。

综1方案配加了大量的块矿2,明显地降低了炉料的软化开始温度,缩小了熔融温度区间,同时块矿2透气性差的特点也影响了整体炉料的透气性,使最大压差升高,特性值 S 升高,因此,这种搭配并未取得较好的效果。

综合 2 的炉料搭配取得了较好的效果。在块矿 2 及块矿 1 的共同影响下,软化温度提高,最大压差降低,软化区间和熔融区间也明显缩小,各项指标均有所改善,效果较好。

综合 3、4 的各项指标也都有不同程度上的提高。

综合 5 软化温度降低很多,其他指标均无改善的趋势,其搭配效果比较差。

综合 6、7 对评价指标的改善不够明显,并且在改善了某些性能的同时,也使其他一些性能指标恶化,因此可以认为,这种搭配对炉料没有改善作用。

添加块矿 1 的综 2、综 4、综 6 方案,同添加球团矿的综 3、综 5、综 7 方案相比,炉料的透气性得到改善的效果更好,最大压差和特性值 S 较低,滴落温度稍低,熔融区间较窄,块矿 1 对烧 1、烧 2 的影响更加明显。从试验结果看得出,球团矿对 3 种烧结矿表现出了不同的作用,其中对烧结矿 1 起到了很好的改善作用,提高了软化开始温度,减小了特性值 S ,并且明显的使熔融区间变窄。但对烧结矿 2 的影响较差,对于烧结矿 3 的影响总体不大。

4 结论

通过以上研究可以得到以下结论:

(1) 综合炉料方案 2、3、4 具有良好的冶金性能,优于其他的搭配方案,是较为合理的炉料搭配结构。

(2) 块矿 1 对综合炉料结构的影响比球团矿更加明显,尤其与 1、2 号烧结矿搭配,能够取得很好的改善作用。

(3) 球团矿配加烧 1 搭配方案,效果较好,因此应该选择 1 号烧结矿同球团矿搭配的炉料结构。

参考文献

- 1 高泽平,刘竹林.湘钢合理炉料结构研究.钢铁,2002,37(11):1~5
- 2 胡寅生,杜鹤桂.高炉合理炉料结构的研究.炼铁,1991,(5):40~44
- 3 许满兴,冯根生,张宗旺,等.几种铁精矿烧结性能的试验研究.烧结球团,1998,23(3):21~24
- 4 许满兴,冯根生,韩玉祥,等.石钢高炉炉料结构的试验研究.烧结球团,1998,23(6):1~5
- 5 王连昌,齐东旗,张华卫,等.莱钢高炉炉料冶金性能研究及合理炉料结构实践.山东冶金,2002,(增):76~78

高比例进口矿粉烧结配矿试验研究

王冬青 张建良

单洵华 王学峰 刘文运

(北京科技大学)

(首钢技术研究院)

摘 要:考虑到抚宁厂烧结原料将以进口矿粉为主,根据实际用矿的可能性和可行性,选用高比例进口矿粉进行烧结配矿实验研究。本文分析了各种进口矿配比的烧结矿冶金性能,提出了几种可行的不同配矿方案。本次试验方案稍后就在抚宁厂投产使用,取得了满意的效果。

关键词:烧结矿 进口矿粉 烧结矿碱度 冶金性能

EXPERIMENTAL STUDY OF SINTERING WITH HIGH PROPORTIONAL IMPORTED IRON ORE

Wang Dongqing Zhang Jianliang

(University of Science and Technology of Beijing)

Shan Jihua Wang Xuefeng Liu Wenyun

(Shougang Research Institute of Technology)

Abstract: According to the actual-situation that the Funing Steel Works would mainly use imported iron ore in the future, the sintering experiment with high portion of imported iron ore has been carried out. The metallurgical properties of sinter mainly made by imported iron ore from different countries have been studied. Several rational patterns with different portion of imported iron ore has been put forward and has been successfully applied in Funing Steel Works.

Keywords: sinter imported iron ore sinter basicity metallurgical properties

1 引言

随着我国钢铁工业的快速发展,用于高炉炼铁的国产铁矿粉的比例近几年明显下降,钢铁生产所需的含铁原料很快以国产矿为主转变为国产进口两种资源的格局,进而还会很快转变为以进口矿为主的格局^[1]。为适应首都环保形势的要求,首钢要发展“一业三地”建设,以减少北京地区烧结矿的生产^[2]。首钢高炉使用进口矿始于 20 世纪 70 年代,入炉比例曾达 25%,当时最大高炉有效容积仅 1327m³。后因生产规模扩大导致原燃料供应紧张而质量下降,入炉生矿比例降低,1999~2001 年仅为 13%~15%^[3]。为了使抚宁厂顺利开炉,炼铁厂和技术研究院针对抚宁厂的实际情况进行了高比例进口矿的烧结配矿试验研究。

2 烧结试验研究

2.1 试验原料

含铁原料包括秘鲁细精粉、澳大利亚哈默斯利 HIP 富矿粉(简称 HIP 澳粉)、迁安精粉

(基准试验用)、海南富粉、巴西 MBR 精粉、澳大利亚 BHP 公司 MAC 富矿粉(简称 MAC 澳粉)。熔剂为石灰石、白灰、白云石、蛇纹石、钢渣粉。燃料为焦粉。化学成分见表 1。

表 1 烧结原料的化学成分(%)

原 料	TFe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S	P	烧损
迁安地方精粉	65.61	25.50	6.26	0.40	0.81	0.48	0.110	0.011	-1.98
HIP 澳粉	62.96	0.50	3.46	0.55	2.01	0.26	0.020	0.062	3.35
秘鲁细精粉	69.81	29.31	1.45	0.37	0.27	0.74	0.130	0.010	-2.79
巴西 MBR 精粉	66.03	1.44	1.68	0.30	0.59	0.12	0.050	0.015	2.80
海南富粉	55.56	1.69	16.94	0.62	0.86	0.76	0.220	0.018	0.21
MAC 澳粉	61.70	0.22	3.53	0.20	1.99	0.31	0.034	0.070	5.61
烧结矿末	58.08	6.86	5.12	9.27	1.64	1.28	0.015	0.032	-0.19
钢 渣	18.79	8.31	15.55	37.49	2.74	10.47	0.050	0.413	4.16
高镁灰石	—	—	2.73	38.00	0.87	13.27	—	—	43.71
白 灰	—	—	2.96	76.43	1.26	3.18	—	—	14.95
白云石	—	—	3.91	29.77	0.07	21.49	—	—	44.41
蛇纹石	—	—	37.96	1.92	0.82	37.50	—	—	14.12
焦粉灰分	—	—	36.27	3.81	26.03	0.67	Ad=19.12%, FCd=78.93%		

2.2 试验方案

考虑到抚宁厂烧结原料将以进口矿粉为主,根据实际用矿的可能性和可行性^[4,5],做了几种试验方案。如表 2 所示,其中基准试验的配矿是目前烧结厂的配比,试验 1~6 是以秘鲁细粉和 HIP 澳粉为主的配矿烧结试验。为探索 MAC 澳粉在抚宁厂使用的可行性,试验 5 进行了使用 10%MAC 澳粉的试验。基准试验二元碱度为 1.80 ± 0.05 ,试验 1~6 烧结矿二元碱度为 1.70 ± 0.05 ,烧结矿含 MgO 为 $2.2\% \pm 0.2\%$ 。试验在首钢炼铁厂 250mm×250mm 的烧结杯上进行,料层高度为 550mm,点火时间 2min。

在试验原料确定以后,考虑到抚宁 1 号高炉对炉料结构、入炉矿综合品位、烧结矿 SiO₂ 含量、炉渣 Al₂O₃ 和 MgO 含量的要求,对预想的多种试验方案进行了反复计算和筛选。其中限制性条件为:入炉矿品位为 $60\% \pm 0.2\%$,烧结矿 CaO/SiO₂ = 1.70,烧结矿 SiO₂ ≥ 4.30%,烧结矿中 MgO 为 2.00%~2.20%,炉渣 Al₂O₃ ≤ 15.5%。

试验方案及对各试验的有关参数计算见表 2~表 4。

表 2 烧结试验含铁料配料百分含量(%)

方 案	基 准	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5	试验 6
秘 鲁 细 粉	0.0	39.0	49.0	39.0	49.0	39.0	39.0
HIP 澳 粉	40.0	35.5	35.5	35.5	35.5	25.5	35.5
地 方 精 粉	15.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
巴 西 精 粉	10.0	0.0	0.0	10.0	0.0	0.0	10.0
海 南 粉	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0

方 案	基 准	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5	试验 6
MAC 澳粉	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0
烧结矿末	35.0	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5
钢 渣	0.0	0.0	8.0	4	4.0	0.0	0.0
蛇 纹 石	0.0	0.0	0.0	1.4	1.4	0.0	2.6

注: 钢渣、蛇纹石是外配。

表 3 烧结试验含铁料配料表(kg)

方 案	地 方 粉	HIP 澳粉	巴 西 粉	秘 鲁 粉	海 南 粉	MAC 澳粉	烧结矿末
基 准	9.45	24.36	6.06	0.00	0.00	0.00	27.95
试验 1	0.00	21.34	0.00	23.50	6.15	0.00	16.09
试验 2	0.00	21.08	0.00	29.15	0.00	0.00	15.88
试验 3	0.00	21.03	5.90	23.15	0.00	0.00	15.85
试验 4	0.00	21.03	0.00	29.11	0.00	0.00	15.86
试验 5	0.00	15.38	0.00	23.57	6.17	6.27	16.14
试验 6	0.00	21.82	6.12	24.00	0.00	0.00	16.44

表 4 烧结试验熔剂、燃料配料表(kg)

方 案	灰 石	白 云 石	白 灰	蛇 纹 石	钢 渣 粉	焦 炭 末
基 准	5.66	1.77	0.88	0.00	0.00	3.87
试 验 1	7.50	0.00	1.74	0.00	0.00	3.68
试验 2-1	2.87	0.00	0.57	0.00	6.53	3.92
试验 2-2	2.30	0.00	0.57	0.00	6.53	3.92
试 验 3	4.50	0.00	1.14	0.81	3.51	3.92
试验 4-1	4.85	0.00	1.14	0.81	3.25	3.92
试验 4-2	4.60	0.00	1.14	0.81	0.00	3.72
试 验 5	4.50	1.46	2.61	0.00	0.00	3.90
试验 6-1	4.82	0.00	1.18	1.57	0.00	4.06
试验 6-2	4.64	0.00	1.18	1.57	0.00	3.40

3 试验结果及分析

3.1 试验结果(表 5 和表 6)

表 5 有关烧结试验数据

方 案	利用系数 /t · (m ² · h) ⁻¹	全系数 /t · (m ² · h) ⁻¹	垂烧速度 /mm · min ⁻¹	能耗 /kg · t ⁻¹	成品率 /%	转鼓指数 /%
基准-1	1.215	0.818	14.89	61.0	87.80	81.0
基准-2	1.164	0.813	14.49	62.1	86.65	81.0
平 均	1.190	0.816	14.69	61.5	87.23	81.0

续表 5

方 案	利用系数 /t · (m ² · h) ⁻¹	全系数 /t · (m ² · h) ⁻¹	垂烧速度 /mm · min ⁻¹	能耗 /kg · t ⁻¹	成品率 /%	转鼓指数 /%
试验 1-1	1.566	0.930	19.10	62.1	86.94	82.0
试验 1-2	1.590	1.068	20.03	62.3	86.06	82.0
平 均	1.578	0.999	19.57	62.2	86.50	82.0
与基准相比	+32.6%	+22.4%	+33.2%	+1.1%	-0.73	+1.0
试验 2-1	1.371	0.930	16.92	62.4	85.50	83.0
试验 2-2	1.284	0.926	15.49	60.5	87.22	82.0
平 均	1.328	0.928	16.21	61.4	86.36	82.5
与基准相比	+11.6%	+13.7%	+10.3%	-0.2%	-0.87	+1.5
试验 3-1	1.622	1.131	19.88	62.0	87.40	81.0
试验 3-2	1.360	0.961	16.92	62.8	85.70	82.0
平 均	1.491	1.046	18.40	62.4	86.55	81.5
与基准相比	+25.3%	+28.2%	+25.3%	+1.5%	-0.68	+0.5
试验 4-1	1.269	0.827	15.35	62.8	87.93	83.0
试验 4-2	1.300	0.861	16.67	57.8	82.90	80.0
平 均	1.285	0.844	16.01	60.3	85.42	81.5
与基准相比	+8.0%	+3.4%	+9.0%	-2.0%	-1.81	+0.5
试验 5-1	1.310	0.910	16.24	61.8	86.85	82.0
试验 5-2	1.335	0.852	16.53	62.1	87.87	82.0
平 均	1.323	0.881	16.39	62.0	87.36	82.0
与基准相比	+11.2%	+8.0%	+11.6%	+0.8%	+0.13	+1.0
试验 6-1	1.576	1.035	19.18	64.5	86.83	82.0
试验 6-2	1.692	1.164	20.75	54.2	85.50	80.0
平 均	1.634	1.100	19.97	59.4	86.17	81.0
与基准相比	+37.3%	+34.8%	+35.9%	-3.4%	-1.06	0

注: 1. 转鼓指数为+5mm₂

2. 成品率与基准试验相比的变化值为百分数值。

表 6 烧结矿化学成分(%)

方 案	TFe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P	S	C	碱 度
基准 1	58.4	7.87	8.62	4.66	1.75	2.20	0.039	0.014	0.09	1.85
基准 2	58.6	8.19	8.65	4.86	1.80	2.16	0.045	0.014	0.10	1.78
试验 1-1	59.0	7.83	8.70	5.15	1.33	2.09	0.052	0.016	0.12	1.69
试验 1-2	58.8	8.23	8.06	4.88	1.41	2.28	0.039	0.015	0.06	1.65
试验 2-1	59.0	10.56	8.10	4.47	1.58	2.23	0.058	0.019	0.07	1.81
试验 2-2	60.0	10.71	7.65	4.35	1.60	2.20	0.056	0.025	0.06	1.76
试验 3-1	59.8	11.21	7.40	4.30	1.59	2.52	0.035	0.017	0.08	1.72

续表 6

试验号	TFe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P	S	C	碱度
试验 3-2	59.4	10.63	7.80	4.55	1.50	2.52	0.055	0.035	0.07	1.71
试验 4-1	58.8	10.56	7.80	4.30	1.48	2.38	0.050	0.027	0.06	1.81
试验 4-2	59.4	9.63	7.55	4.10	1.41	2.56	0.053	0.025	0.07	1.84
试验 5-1	58.2	8.98	8.00	4.90	1.42	2.16	0.034	0.018	0.07	1.63
试验 5-2	58.6	8.62	8.20	5.05	1.34	2.27	0.036	0.018	0.06	1.62
试验 6-1	60.7	12.36	6.71	4.02	1.40	2.02	0.040	0.017	0.06	1.67
试验 6-2	61.1	9.84	6.10	3.94	1.32	1.96	0.026	0.045	0.08	1.59

3.2 试验结果及讨论

3.2.1 成品率与转鼓指数分析

成品率分析:表 5 显示,试验 1、2、3 的成品率略低于基准试验,试验 4 和试验 6 的成品率明显降低,分别低于基准试验 1.81% 和 1.06%,仅试验 5 的成品率比基准试验略有升高。成品率与燃耗有一定关系,与白灰配加量也有一定关系。生石灰消化后的胶体颗粒具有较大的比表面积,可以吸附和持有大量的水分而不失去原来的疏松性和透气性,即可增大混合料允许的最大湿容量,使烧结料层内少量水冷凝为这些胶体所吸附和持有,不致引起料球的破坏。因此白灰配加量高有利于烧结矿强度的提高。基准试验中白灰配加量占烧结混合料 1.1%,试验 1 为 2.2%,试验 2 为 0.7%,试验 3、4、6 为 1.4%,而试验 5 为 3.3%。试验 5 能够在配碳量较低时保持了较高的成品率和转鼓指数,与其白灰配加量高有一定关系。

转鼓指数分析:与基准试验相比,试验 2 的转鼓指数高出 1.5%,试验 1、5 高出 1.0%,试验 3、4 高出 0.5%。由于试验 2 配加了 8% 的钢渣粉,使高品位的铁矿原料在烧结过程中液相黏结相增加,这是其转鼓指数提高的主要原因。试验 1~5 的转鼓指数高出基准试验,一方面说明这些配矿方案是合理的,一方面与燃耗略高(如试验 1、3、5)、生石灰配加量高(试验 1、5)、配加一定量钢渣(如试验 2、3、4)有关。燃料比高,通常烧结矿强度也要高一些^[6]。试验 6 的配矿方案说明,在燃耗高出基准试验时转鼓指数也高于基准试验,燃耗低于基准试验时转鼓指数也低于基准试验,可以推断,燃耗不变则转鼓指数应变化不大。

3.2.2 化学成分分析

含铁品位分析:试验 1~6 几乎全部采用含铁品位高的进口矿粉烧结,除试验 5 外,试验烧结矿的含铁品位均高于基准试验。其中以配加 39% 秘鲁细粉+35.5% HIP 澳粉+10% 巴西细粉的试验 6 含铁品位最高,平均为 60.9%,超过基准试验(TFe 平均 58.5%)。其次为试验 2 和试验 3,平均为 59.5% 和 59.4%;超过基准试验 1%。再次为试验 4,平均 59.1%,超过基准试验 0.6%;配加 10% 海南粉的试验 1 和配加 10% 海南粉+10% MAC 澳粉的试验 5,分别平均为 58.9% 和 58.4%,与基准试验相近。

SiO₂ 含量分析:通常烧结矿 SiO₂ 含量低于 4.50% 即属于低硅烧结。本次试验 2、试验 3-1、试验 4 和试验 6 由于全部采用进口矿粉,烧结矿含 SiO₂ 量均低于 4.50%,其中试验 4-2 低至 4.10%,试验 6 平均 SiO₂ 低于 4.0%。这导致试验 4-2 的还原粉化指数低于配加 10% 海南粉的试验 1、5。尽管如此,其 RDI_{-3.15} 值仅略高于 40%,接近通常公认的正常值

(40%),高炉仍可使用。如果增加喷洒 CaCl_2 溶液的措施,其强度可以满足生产要求。

在试验4的配比中,烧结矿 SiO_2 含量低达4.30%时其强度仍未明显恶化。这给了我们以启示,应结合烧结矿的不同碱度,进一步探索降低烧结矿 SiO_2 含量、提高含铁品位、保持烧结矿强度的可行性。

Al_2O_3 含量分析:试验1~6的澳粉比例均为35.5%,故其烧结矿的 Al_2O_3 含量在1.30%~1.70%。基准试验的澳粉比例为40%,其烧结矿 Al_2O_3 含量为1.75%~1.80%。可见,各试验方案的配矿比例不会造成高炉炉渣的 Al_2O_3 含量高于目前值。

4 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 综合比较,以秘鲁细矿粉39%+HIP澳粉35.5%+巴西精粉10%(另配4%钢渣、1.4%蛇纹石)的配矿比例应为首选,其主要特点是烧结矿的强度较好。如无巴西精粉,以秘鲁细矿粉39%+HIP澳粉35.5%+海南富粉10%的配矿比例可以作为备用。在巴西精粉、海南富粉均暂时缺货时,以秘鲁细矿粉49%+HIP澳粉35.5%的配矿比也可采用。

(2) 在有MAC澳粉时,采用秘鲁细矿粉39%+HIP澳粉25.5%+海南粉10%+MAC澳粉10%的配矿比是可行的。

(3) 在以上烧结配比中配加4%~8%的钢渣是可行的,有利于提高烧结矿的转鼓指标。但因有磷富集及炉渣(Al_2O_3)升高的弊端,钢渣配加量不宜太高。

(4) 在试验的烧结配比中,烧结矿 SiO_2 含量低达4.30%时其强度仍未明显恶化。应结合烧结矿的碱度变化,进一步探索降低烧结矿 SiO_2 含量,提高含铁品位的可行性。

参考文献

- 1 许满星,冯根生.进口铁矿粉的烧结性能及质量分析.见:2004年全国炼铁生产技术暨炼铁年会文集,2004:119~122(内部资料)
- 2 王学峰,刘文运,等.首钢熔剂性球团试验研究.烧结球团,2004,(2):5~8
- 3 单泊华,王颖生,等.首钢高炉增加生矿比例的试验研究.见:2004年全国炼铁生产技术暨炼铁年会文集,2004:334~338(内部资料)
- 4 孔令坛.中国炼铁原料的技术进步和展望.中国冶金,2003,(4),2003年4月15日
- 5 樊御飞.进口铁矿石性能浅析,中国铁矿石造块适用技术.北京:冶金工业出版社,2000
- 6 王筱留.钢铁冶金学(炼铁部分).北京:冶金工业出版社,2000:51~54

合理利用韶钢地方铁矿粉的实验研究

吴胜利¹ 毛爱香^{1,2} 冯根生¹ 马洪斌¹

(1 北京科技大学 2 韶关钢铁集团有限公司)

摘 要:本文对韶钢 10 种烧结用铁矿粉的高温特性进行了深入研究,在把握它们的烧结行为和作用的基础上,根据韶钢的资源 and 生产条件,设计了 4 组烧结优化配矿方案,并进行了烧结杯实验研究。通过基于铁矿粉高温特性的优化配矿,在烧结指标获得改善的同时,减少了进口矿粉的比例,合理利用了韶钢地方矿粉。

关键词:铁矿粉 烧结 烧结基础特性

THE EXPERIMENT STUDY ON UTILIZING SHAOSTEEL LOCALITY IRON ORE IN REASON

Wu Shengli¹ Mao Aixiang^{1,2} Feng Gensheng¹ Ma Hongbin¹

(1 University of Science and Technology Beijing

2 Shaoguan Iron and Steel Group Co., Ltd.)

Abstract: In the paper, the high-temperature characteristic of 10 iron ore for sintering in Shaosteel is studied thoroughly. According to the condition of raw materials and operation in Shaosteel, 4 group sintering optimizing ore-proportion projects are set up and the pot grate furnace experiments are put up on the basic of grasping the sintering action and effect of 10 iron ore. By optimizing ore-proportion based on the high-temperature characteristic of iron ore, the sintering indexes are improved, which can make Shaosteel uses more locality ore and reduces the proportion of imported ore at the same time.

Keywords: iron ore sintering the basic sintering characteristic

1 引言

韶钢高炉炼铁所使用的主要含铁炉料是烧结矿。为了保证高炉炉况的稳定顺行和整个企业的经济效益,确保韶钢烧结矿的质量满足高炉高效率冶炼的需求是至关重要的。为了获得高质量的烧结矿,对于装备和操作水平都得以很大改善的现代烧结工艺而言,烧结过程自身的精料技术已变得越来越重要,并逐渐占据主导地位。另一方面,由于优质的铁矿粉资源越来越少,加之企业降低生产成本的压力越来越大,烧结的精料方向已由多用好矿转变到“粗粮精做”,因而如何合理地利用国内和国外两种资源以及实现烧结优化配矿,已成为钢铁企业急需解决的课题。

北京科技大学在烧结优化配矿方面的最新理论和应用性研究成果^[1,2]表明:铁矿粉由于其地质状态和成矿机理的不同,在烧结特性方面存在很大的差异;烧结优化配矿技术的要点是在全面把握铁矿粉的常温特性和高温特性的基础上,应用互补性原理和方法进行合理

配矿。这一自主性的优化配矿新技术,区别于传统的试探性配矿方法,不仅可以消除实验的盲目性和大幅度降低人力、物力及财力,而且对改善烧结矿产质量指标、降低烧结矿生产成本等均有非常重要的作用。

2 实验方法

铁矿粉在烧结过程中呈现的作用和行为,可以通过实验研究铁矿粉的烧结基础特性(同化性能、液相流动特性、黏结相自身强度、连晶固结强度)予以把握。铁矿粉烧结基础特性的实验研究主要采用微型烧结法进行。微型烧结法所用的主要设备包括微型烧结装置、压样装置和抗压强度检测装置。韶钢烧结常用或拟用铁矿粉(韶关地方铁矿粉 7 种,进口铁矿粉 3 种)的化学成分如表 1 所示。在把握烧结用铁矿粉烧结基础特性的基础上,运用互补性原理设计 4 组烧结优化配矿方案,并对 4 组方案进行烧结杯实验研究。

表 1 韶钢烧结常用或拟用铁矿粉的化学成分(%)

矿 石		TFe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S	P	烧 损
韶关地方 铁矿粉	A 矿	63.98	20.44	1.98	0.56	1.69	1.670	0.017	0.041	-1.14
	B 矿	60.98	16.79	6.76	1.92	1.37	0.242	0.955	0.041	-0.49
	C 矿	55.82	0.30	5.80	0.16	2.19	0.001	0.352	0.052	11.05
	D 矿	64.80	23.83	3.13	0.53	0.55	2.590	0.370	0.042	-0.91
	E 矿	56.76	9.50	8.03	0.27	2.92	0.393	0.716	0.064	6.05
	F 矿	66.61	27.90	3.92	0.68	0.57	0.234	0.100	0.037	2.73
	G 矿	52.89	0.29	9.94	0.01	2.25	0.001	0.395	0.107	10.10
进口 铁矿粉	H 矿	62.74	0.59	3.71	0.04	1.72	0.001	0.037	0.052	5.60
	I 矿	64.96		4.38	0.22	1.75	0.042	0.025	0.046	1.10
	J 矿	67.91		1.36	0.01	0.99	0.010	0.015	0.039	2.00

3 铁矿粉同化性能的实验研究

高碱度烧结矿在烧结过程中的主要矿物组成—复合铁酸钙(SFCA)的形成,始于 CaO 和 Fe₂O₃ 的物理化学反应。另外,烧结过程的液相生成也是始于 CaO 与铁矿粉的固相反应生成的低熔点化合物。本文通过实验研究铁矿粉与 CaO 接触面上发生反应而开始熔化的“最低同化温度”来评价铁矿粉与 CaO 的反应能力。韶钢 10 种铁矿粉的最低同化温度比较如图 1 所示。

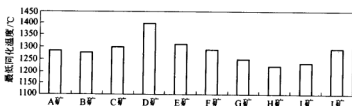


图 1 韶钢 10 种铁矿粉的最低同化温度比较

根据实验结果可知,不同种类铁矿粉与 CaO 的反应能力是有明显差异的。同化能力较强的矿粉有 3 种,即: H 矿、I 矿、G 矿,最低同化温度基本在 1250℃ 水平以下;同化能力较弱的矿粉有 6 种,即: B 矿、A 矿、F 矿、J 矿、C 矿、E 矿,最低同化温度在 1270~1310℃ 之间;同化能力弱的矿粉为 D 矿,最低同化温度为 1400℃,在正常的烧结过程,只能依靠其他矿粉产生的液相来包裹和黏结它,因此必须与同化性强的矿粉搭配使用,且使用量应该严格控制。

4 铁矿粉液相流动特性的实验研究

铁矿粉的同化性能只是反映了其低熔点液相的生成能力,并不能完全反映出有效黏结相的数量。当烧结液相生成量和黏度适宜时,这种黏结相可使烧结矿形成微孔海绵状结构的有效固结,从而获得高质量的烧结矿。因此,适宜的液相流动性是确保烧结矿有效固结的基础。本实验研究采用已开发^[3]的“基于流动面积的黏度测定法”。

韶钢 10 种铁矿粉的液相流动性指数比较($T=1280^{\circ}\text{C}$ 、 $R_2=4.0$)如图 2 所示。

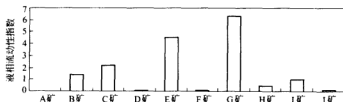


图 2 韶钢 10 种铁矿粉的液相流动性指数比较($T=1280^{\circ}\text{C}$ 、 $R_2=4.0$)

根据实验结果可知,不同种类铁矿粉的液相流动能力是各不相同的,且韶钢地方铁矿粉的液相流动性差异非常大。

针铁矿含量高、 SiO_2 含量高的 3 种矿粉(G 矿、E 矿、C 矿)的液相流动性非常大,其中 G 矿、E 矿的液相流动性异常高,在烧结配矿中应严格控制它们的使用量,且注意与液相流动性较小的铁矿粉搭配使用;F 矿、D 矿、A 矿的液相流动性非常小,特别是 D 矿、A 矿的液相流动性异常低,在烧结配矿中不应大量使用这些铁矿粉,且要与液相流动性较大的铁矿粉搭配使用;B 矿的液相流动性较大,由于其 S 含量较高,不可能大量使用,因此在液相流动性方面的影响不大;3 种进口铁矿粉中,I 矿的液相流动性比较合适,H 矿的液相流动性稍小,而 J 矿的液相流动性较小。

5 铁矿粉黏结相自身强度的实验研究

烧结矿是由黏结相(熔化物)黏结未熔的粗粒矿粉固结而成。在烧结过程中,随着温度的升高,烧结物料中的粘附粉颗粒熔化产生液相并流动,将大颗粒的未熔化核矿粉包裹,并填充了核矿粉颗粒之间的孔隙,这些黏结液相在凝固固结后使烧结体获得强度。因而黏结相以及未熔核矿粉的自身强度对烧结矿强度有重要的作用。由于核矿粉的自身强度要高于黏结相自身强度,故黏结相的自身强度就成为制约烧结矿强度的主要因素。已有的研究表明^[3],不同种类的铁矿粉可生成不同的矿相组成和结构的黏结相,这种不同是影响烧结矿强度的重要因素之一。本实验采用微型烧结法,测定粘附粉试样小饼烧结后的抗压强度,以此

评价铁矿粉的黏结相自身强度。韶钢 10 种铁矿粉的黏结相自身强度比较($T=1280^{\circ}\text{C}$)如图 3 所示。

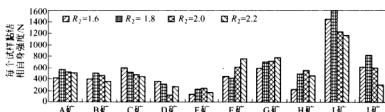


图 3 韶钢 10 种铁矿粉的黏结相自身强度比较($T=1280^{\circ}\text{C}$)

根据实验结果可知, I 矿的黏结相自身强度高; J 矿、G 矿、F 矿的黏结相自身强度较高; C 矿、A 矿、H 矿、B 矿的黏结相自身强度属于中等或偏低水平; D 矿、E 矿的黏结相自身强度低。在烧结优化配矿过程中应尽量选用黏结相自身强度高的铁矿粉。

6 铁矿粉连晶固结强度的实验研究

在实际烧结过程中, 物料化学成分和热源的偏析是不可避免的, 从而导致在某些区域 CaO 、 FeO 含量很少, 不足以产生铁酸钙液相或其他硅酸盐液相。因此, 在这部分区域, 铁矿粉之间有可能通过发展连晶来获得固结强度。本实验研究模拟低温烧结条件且以不加 CaO 的铁矿粉为试样, 测定烧结后试样小饼的抗压强度来评价铁矿粉的连晶能力。韶钢 10 种铁矿粉的连晶固结强度比较($T=1280^{\circ}\text{C}$)如图 4 所示。

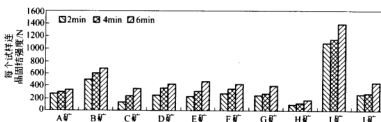


图 4 韶钢 10 种铁矿粉的连晶固结强度比较($T=1280^{\circ}\text{C}$)

根据实验结果可知: I 矿的连晶固结能力很高, B 矿的连晶固结能力较高, A 矿、F 矿、J 矿、G 矿、D 矿、E 矿的连晶固结能力较低, 而 C 矿、H 矿的连晶固结能力很低。在烧结优化配矿过程中首先应该着重考虑铁矿粉液相方面的特性, 其次在实际烧结过程中, 物料化学成分和热源的偏析不可避免, 选配连晶能力强的铁矿粉有助于改善烧结矿的固结强度。

7 烧结优化配矿方案的烧结杯实验研究

在充分把握韶钢 10 种烧结用铁矿粉高温特性的基础上, 运用互补性原理, 兼顾韶钢的资源 and 生产条件, 设计了 4 组烧结优化配矿方案(见表 2)。并对 4 组方案进行了烧结杯实验研究, 烧结矿化学成分如表 3 所示, 烧结优化配矿方案的烧结杯实验结果如表 4 所示。各组烧结配矿方案的烧结矿原燃料成本比较如图 5 所示。

表 2 烧结优化配矿方案(%)

原 料	方案 1	方案 2	方案 3	方案 4	原 料	方案 1	方案 2	方案 3	方案 4
A 矿	15	16	22	16	H 矿	0	0	0	10
B 矿	0	3	3	3	I 矿	12	10	6	0
C 矿	6	7	7	7	J 矿	24	21	20	23
D 矿	5	7	7	5	冷返矿	13	13	13	13
E 矿	8	5	0	5	钢 渣	5	5	5	5
F 矿	0	0	0	0	氧化铁皮	2	2	2	2
G 矿	10	11	15	11					

表 3 烧结优化配矿方案的烧结矿化学成分(%)

方 案	TFe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S	P	R ₂
方案 1	55.28	9.30	4.65	9.70	1.57	3.23	0.019	0.052	2.09
方案 2	55.64	10.40	4.88	9.74	1.93	3.29	0.015	0.058	1.99
方案 3	55.91	9.55	4.75	9.42	2.08	2.91	0.014	0.056	1.98
方案 4	55.38	9.61	4.83	9.86	1.89	3.11	0.016	0.067	2.04

表 4 烧结优化配矿方案的烧结杯实验结果

方 案	混合料水分 /%	烧损率 /%	垂直烧结速度 /mm·min ⁻¹	成品率 /%	利用系数 /t·(m ² ·h) ⁻¹
方案 1	8.18	19.07	28.06	78.13	1.887
方案 2	8.02	18.83	29.52	78.29	1.953
方案 3	7.53	18.56	26.83	78.19	1.792
方案 4	7.69	18.81	26.38	78.32	1.741

方 案	成品矿粒度组成/%			转鼓指数 /%	固体燃料 /kg·t ⁻¹
	>25mm	25~10mm	10~5mm		
方案 1	36.78	29.34	33.88	63.70	59.77
方案 2	40.97	27.52	31.51	62.96	59.34
方案 3	38.40	33.51	28.10	63.70	59.53
方案 4	40.42	31.26	28.32	66.67	59.52

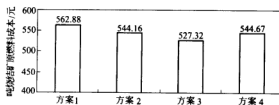


图 5 韶钢 4 组烧结配矿方案的烧结矿原燃料成本比较

根据以上烧结实验结果可知,从铁矿粉的烧结基础特性着手,把握铁矿粉在烧结过程中的行为和作用,运用烧结配矿的互补性原理,可以在烧结优化配矿方面起到“事半功倍”的效果。本实验研究设计的烧结优化配矿方案在烧结杯实验中都取得了成功,在确保烧结矿产、质量指标的前提下,提高了韶钢地方铁矿粉的使用比例,与基准的方案 1 相比,方案 2 降低成本 18.72 元/t 烧结矿;方案 3 降低成本 35.56 元/t 烧结矿;方案 4 降低成本 18.21 元/t 烧结矿。

8 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 根据铁矿粉高温特性设计烧结配矿结构是可行的先进技术,运用这一技术可以达到改善烧结技术指标和降低烧结配矿成本的目的。

(2) 通过基于铁矿粉高温特性的烧结优化配矿,在烧结指标获得改善的同时,减少了进口铁矿粉的比例,合理利用了韶钢地方铁矿粉,经济效益十分可观。

(3) 未使用 H 矿粉的条件下,方案 3 的烧结综合技术指标相对较好,并且可以获得最大的成本降低幅度;使用 H 矿的方案 4 虽然成本不是最低,但它的烧结综合技术指标相对更好。

参考文献

- 1 吴胜利,刘宇,杜建新,米坤,林鸿.铁矿石烧结基础特性之新概念.北京科技大学学报,2002,(3): 254~257
- 2 刘宇.宝钢若干新矿种烧结性能的基础研究:[硕士学位论文].北京:北京科技大学,2002
- 3 Wu Shengli. Study on ore-proportioning design and reduction of nitrogen oxides in iron ore sintering process; [Doctor Degree Paper]. Japan Tohoku University, 1991

铁矿石软熔性能试验软件系统

范 军 贾彦忠 梁德兰

(北京大学)

摘 要:本文介绍了铁矿石软熔性能试验软件的设计,重点阐述了开发试验软件的设计思路及编程技术。系统使用计算机采集试验数据及对试验过程进行视频采集、自动处理大量数据及显示、试验结果 Word 文档格式输出,这些技术的使用大大提高了试验的精确度及工作效率。

关键词:软熔性能 数据采集 VB

THE SOFTWARE OF IRON ORE SOFTENING AND MELTING PROPERTIES TESTER

Fan Jun Jia Yanzhong Liang Delan

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract:The software design process of iron ore softening and melting properties tester is given in this paper. The software system is provided with experimental data collection, process watch through video camera, automatic data process, graphic result output and report file format as Word document to satisfy the requirement. This skill improves the experiment's precision and makes more efficient.

Keywords:softening and melting properties data collection VB

1 引言

铁矿石的软熔性能是评价铁矿石质量的重要指标之一,包括软化性能和熔滴性。高炉冶炼过程中,随着温度的升高和还原反应的进行,铁矿石发生形态变化。但是铁矿石不是纯物质晶体,因此没有一定的熔点,而是只具有一定范围的软熔区间。铁矿石软化特性是指矿石开始软化的温度和软熔温度区间(即软化开始到熔化终了的温度区间),一般规定在荷重还原过程中铁矿石收缩率为4%时的温度作为软化开始温度,而收缩率达到40%的温度作为软化终了温度,两者温度差就定为软化温度区间。铁矿石在高炉内软化后,继续往下运动,进一步被加热和还原,矿石熔融转变为熔渣和金属铁,达到自由流动并积聚成液滴,从软熔带滴落进入滴落带的焦柱。在滴落开始前,软熔层被软熔物填充,透气性变得很差,煤气通过的压降占了总压降的60%。人们在实验室模拟高炉冶炼条件下软熔和滴落过程,并测定压降陡升温度作为铁矿石开始熔化温度 T_s ,第一滴液滴落下作为开始滴落温度 T_d ,将开始熔化温度与开始滴落温度差作为熔滴温度区间,用软熔区的最大压差或压差关于温度的积分来表示软熔层的透气性。

2 试验装置

软熔性能试验装置如图1所示。试验升温制度由温控器自动控制,900℃前升温速度为

10℃/min, 900℃保持恒温 30min, 然后升温速度为 5℃/min, 加热元件使用硅钼棒。还原气体为 CO(由煤气发生炉产生)和 N₂ 的混合气, 按照 40% : 60% 的体积流量比混合通入熔滴炉内, 通过压力传感器测量炉内的压力, 以反映炉内的透气性。

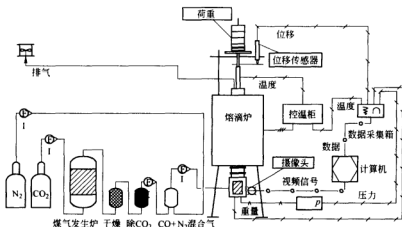


图1 铁矿石熔滴试验系统装置图

试验时先把炉料装入石墨质坩埚内, 其中坩埚内上下为焦炭层, 各约 10mm 高, 中间层为炉料, 约 60mm 高。然后将坩埚装入炉内, 焦炭层上方放入石墨压杆, 压杆内装有热电偶用于测量坩埚内的温度。压杆上方连接着荷重, 荷重通过压杆传递到下面的炉料, 以模拟高炉内部炉料所承受的上方料柱的压力。压杆上方装有位移传感器, 用来测量炉料的膨胀和收缩率。熔滴炉下部装有重量传感器, 当炉料发生熔融滴落时, 滴落物会滴在重量传感器的托盘上, 可以由重量传感器的值来监测是否发生滴落。试验进行时, 坩埚的温度、炉料的变形量、炉内的压力以及托盘的重量变化值等数据由相应传感器转换成电压信号、电压信号经过模数转换, 输入到计算机上, 再由程序实现各种数值保存或图形显示等操作, 同时计算机中的程序根据这些数据计算各个试验指标, 直到试验结束最后生成完整的试验报告。

3 软件开发

本软件系统是一个数据采集系统, 使用 Visual Basic 6.0 平台开发。一般的数据采集系统结构为^[1], 首先传感器的微电压信号经过变换器放大调整之后, 接入采集卡的不同通道, 然后数据采集卡通过模拟开关轮流各通道, 将输入的模拟信号转变为数字信号发送到计算机的 I/O 口上, 计算机操作系统操作这些 I/O 口获取相应的数据。通常的采集卡有 ISA 接口、PCI 接口、外置的并口或 USB 接口, 一般情况下, 这些采集卡的硬件生产商都会提供访问 I/O 口的 DLL 函数或 OCX 控件, 编写程序时, 通过调用 DLL 函数或 OCX 控件就可以实现 I/O 口的数据访问。有些情况下, 传感器的微信号直接通过仪表进行信号处理和显示, 这些仪表有的以串口方式输出信号(RS-232、RS-485、RS-422 等), 或者以网络接口方式输出等等! 总之, 不管信号以何种方式接入计算机, 硬件提供商都会提供相应的资料帮

助用户实现外部设备的通讯。实际上我们需要做的只是如何处理和使用这些数据,以及写出可读性、复用性及代码效率好的代码。在这里我们使用面向对象的程序设计(OOP)方法^[2]。

VB不是一个真正的 OOP 语言^[3],但是 VB 提供的类模块编程仍然同样具有 OOP 的封装性、多态性和继承性等优点。本软件设计中,抽象出了一般数据采集系统具有的试验类、传感器类。试验类中,试验参数作为类的属性,数据的保存、调用、表示及各种指标的计算作为类的方法。同样的在传感器类中,传感器的各项参数作为类的属性,传感器的信号处理、变换及通讯等作为类的方法。同时根据需要还可以定义类的接口和事件。试验类、传感器类及窗体类(提供了可视图形界面),构成了整个软件系统。在 Visual Basic 6.0 中使用类模块编程,可以使复杂的程序设计和困难的代码调试过程变得清晰和容易。

软件使用了基于 Office 自动化的编程技术。利用 Office 自带的 Graph 组件进行实时和历史数据图形显示,而无需购买专业的实时曲线和历史曲线控件。在使用 Graph 组件的过程当中,解决了数据刷新时闪屏的问题,以及虽然 Graph 组件处理的数据量限制(不大于 3999 组),但是根据试验数据特点,对试验数据进行了数据筛分,实现了使用 Graph 组件对 1 万多组试验数据的图形显示,且图形保持了原有的信息不失真。试验结果以表格和图形方式输出为 Word 文档格式也是基于 Office 自动化编程。

4 软件功能及特点

软件功能及特点如下:

(1) 数据采集速度快。使用并口采集卡,使得采集速度可以达到每秒钟 1 组数据,数据包括炉料软熔过程中的炉料温度、炉料变形量、炉内压力等。这些大量的数据可以全面反映出整个试验过程发生的现象,采样速率大使得试验指标的计算结果更加精确。

(2) 炉料滴落点的判断非常准确。由于增加了炉料滴落过程的视频采集,通过视频文件就可以显示炉料熔滴真实情况,无需人工观察记录。即使发生严重信号干扰,导致程序自动判断炉料滴落点发生错误时,也可以根据视频记录人工设置滴落点。

(3) 炉料的变形量测量更加准确。在测量炉料的变形量时,必须考虑测量装置,包括炉体及压杆等自身的变形量。通过无炉料试验,获得测量装置随温度变化的变形量拟合方程,在正式试验时,将装置的变形量剔除掉,从而可以获得炉料实际的变形量。

(4) 容错功能。当发生突然断电或计算机死机等情况时,重新启动软件后,可以实现文件接续,不会导致整个试验失败。唯一不同的就是丢失了计算机中断时刻的数据。

(5) 试验结果 Word 文档格式输出。考虑到 Word 文档格式的通用性和可编辑性,将试验报告输出 Word 文档格式,大大方便了使用。

5 系统使用

本系统在硬件设备合理模拟高炉的基础上,通过软件使用,大大提高了试验结果的精确度,也提高了试验的工作效率。在研究高炉的炉料结构课题中,使用本系统测定了大批烧结矿、球团矿、块矿及混合料的软熔性能。图 2 为其中球团矿的软熔性能的试验曲线,其软熔性能各项指标如表 1 所示。整个试验结果均由程序自动输出。

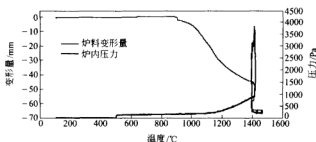


图2 炉料变形量及炉内压力随温度变化曲线

表1 软熔性能指标

试样高度/mm	60	试样重量/g	215.96
收缩4%温度 $T_4/^\circ\text{C}$	933	最大压差 $\Delta p_m/\text{Pa}$	3830
收缩4%压差 $\Delta p_4/\text{Pa}$	183	最大压差温度 $T_m/^\circ\text{C}$	1410
收缩10%温度 $T_{10}/^\circ\text{C}$	1010	最大压差收缩率 $H_m/\%$	92.06
收缩10%压差 $\Delta p_{10}/\text{Pa}$	192	滴落温度 $T_d/^\circ\text{C}$	1417
收缩40%温度 $T_{40}/^\circ\text{C}$	1139	滴落压差 $\Delta p_d/\text{Pa}$	2447
收缩40%压差 $\Delta p_{40}/\text{Pa}$	234	滴落收缩率 $H_d/\%$	84.03
软化区间 $(T_{40} - T_4)/^\circ\text{C}$	206	实验结束温度 $T_n/^\circ\text{C}$	1464
软化区间 $(T_{40} - T_{10})/^\circ\text{C}$	129	实验结束压差 $\Delta p_n/\text{Pa}$	107.08
软化区间 $(T_1 - T_{40})/^\circ\text{C}$	129	实验结束收缩率 $H_n/\%$	209
压差陡升温度 $T_s/^\circ\text{C}$	1268	特性值 $S_n/\text{kPa} \cdot ^\circ\text{C}$	65
压差陡升收缩率 $H_s/\%$	63.22	熔融区间 $(T_d - T_s)/^\circ\text{C}$	149
压差陡升压差 $\Delta p_s/\text{Pa}$	490	熔融带厚度 $\Delta H/\text{mm}$	12.48
总特性值 $S/\text{kPa} \cdot ^\circ\text{C}$	26		

$$\text{注: } S = \int_{T_s}^{T_d} (\Delta p - \Delta p_s) dT.$$

参考文献

- 1 马建明, 周长城. 数据采集与处理技术. 西安: 西安交通大学出版社, 1998
- 2 潇湘工作室. Visual Basic 6.0 面向对象程序设计. 北京: 人民邮电出版社, 1999
- 3 [美] Francesco Balena, 著. Visual Basic 6 编程技术大全. 翔实翻译组, 译. 北京: 机械工业出版社, 2000

赤铁矿球团焙烧过程研究

范 军 贾彦忠 梁德兰

(北京科技大学)

摘 要:使用模拟焙烧杯试验装置,通过正交回归试验设计考察焙烧温度、焙烧气氛、高温保持时间对球团矿强度的影响,发现赤铁矿球团矿在不发生分解反应时,其强度符合指数模型。

关键词:球团矿 赤铁矿 焙烧

THE RESEARCH ON THE BAKING PROCESS FOR HEMATITE PELLET

Fan Jun Jia Yanzhong Liang Delan

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Through orthogonal regression experiment design, temperature, time, oxidizing atmosphere, which importantly influence hematite pellet strength during baking process, are studied with experimental pot. It is founded that hematite pellet strength is suitable for exponent model if hematite destructive reaction doesn't happen.

Keywords: pellet hematite baking

1 引言

长期以来,我国球团矿生产主要采用以磁铁矿为原料的竖炉生产工艺,随着链磨机一回转窑球团生产工艺的成熟和推广,以及磁精粉原料供应有限,越来越多的球团厂采用配加进口赤铁矿精矿粉或拟采用链磨机一回转窑工艺使用全部进口赤铁矿精矿粉生产球团矿。但是磁铁矿球团和赤铁矿球团的焙烧过程差异很大,本文将研究赤铁矿球团在焙烧过程中,焙烧温度、焙烧气氛、焙烧时间对球团矿质量的影响,为回转窑工艺参数的设计提供参考。

2 原料条件

试验使用两种进口赤铁矿粉,主要化学成分及比表面积如表 1 所示。

表 1 铁料的化学成分(%)

种类	TFe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S	P	Na ₂ O	K ₂ O	烧损/%	比表面积/cm ² ·g ⁻¹
A 矿	66.46	0.24	0.87		1.36		0.010	0.045			1.71	2092
B 矿	65.30	1.08	2.12				0.005					4638

3 试验设备与试验方法

试验设备采用北京科技大学自行研制的球团焙烧试验设备,如图 1 所示。焙烧杯内径

80mm, 炉膛高度 330mm。焙烧杯以液化石油气作为燃料, 升降温度迅速, 可快速准确控制焙烧温度, 焙烧气氛。

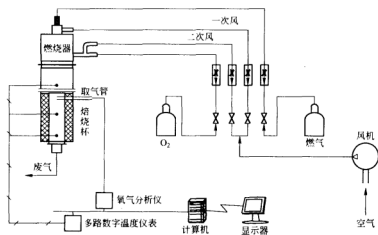


图1 球团焙烧设备装置图

实验方法: 将 A 矿和 B 矿两种精矿粉按照 9 : 1 混合, 配加 1.8% 的膨润土造球, 控制生球水分 $11.8 \pm 0.2\%$, 生球抗压强度不小于 10N/个, 落下强度不小于 7 次/个, 爆裂温度大于 300℃。

焙烧试验采用一次正交回归试验设计, 干燥、预热, 均热参数相同。干燥温度 300℃, 干燥时间 12min; 预热温度 1150℃, 预热时间 7min; 均热温度 1200℃, 均热时间 5min。试验设计方案如表 2 所示。

表 2 焙烧参数一次正交回归设计

序号	焙烧温度/℃	焙烧时间/min	富氧量/L · min ⁻¹	序号	焙烧温度/℃	焙烧时间/min	富氧量/L · min ⁻¹
1	1330	25	4.609	6	1270	25	2.391
2	1330	25	2.391	7	1270	15	4.609
3	1330	15	4.609	8	1270	15	2.391
4	1330	15	2.391	9	1300	20	3.500
5	1270	25	4.609				

4 试验结果与分析

试验过程中, 测量焙烧杯上、中、下三层的料层温度(上层温度由燃烧气温度代替), 使用热磁式氧气分析仪实时测量燃烧废气中氧分压, 所有温度与氧分压数据通过计算机实时采集并绘制曲线图。图 2 为其中一个试验方案的焙烧过程曲线图。

试验结束后, 分上、中、下层取球, 每层取 15 个球, 测量成品球团矿抗压强度, 去掉测量奇异值数据后, 取其均值作为每一层的抗压强度。由于上层球团矿受急冷急热影响较大, 因

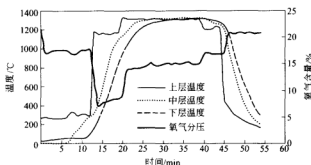


图 2 球团矿焙烧曲线

此只对中、下层地球团矿强度进行回归分析。

在进行回归分析前,首先定义如下概念:

T_e ——有效固结温度,赤铁矿在达到这一温度时结晶才明显发展。根据文献报道^[1],赤铁矿在 1200℃时,结晶才明显发展,这里取 $T_e=1200^\circ\text{C}$ 。

θ ——高温保持时间,为球团矿在 T_e 以上保持的时间。高温保持时间等于温度开始大于 T_e 的时间与温度开始小于 T_e 的时间间隔, $\theta=\tau(-T_e)-\tau(+T_e)=\tau_e-\tau_0$ 。

T_c ——焙烧温度,为高温保持时间段内的平均温度。

θ_1 ——理论分解时间。

$p'(T)$ ——焙烧废气氧分压。

$p_{O_2}(T)$ ——赤铁矿理论分解压。

其中:

$$T_c = \frac{\int_{\tau_0}^{\tau_e} T(t) dt}{\theta}$$

$$\theta_1 = \int_{\tau_0}^{\tau_e} F(T) dt$$

$$F(T) = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} \quad \text{其中:} \begin{cases} p'(T) > p_{O_2}(T) \\ p'(T) < p_{O_2}(T) \end{cases}$$

计算理论赤铁矿分解时氧含量,如表 3 所示。赤铁矿分解反应的热力学数据引自相关文献^[2]。统计各试验方案的焙烧温度 T_c 、高温保持时间 θ 、理论分解时间 θ_1 及对应的球团矿强度,如表 4 所示。

表 3 理论 Fe_2O_3 分解时氧含量

温度/℃	1250	1260	1270	1280	1290	1300	1310	1320	1330	1340	1350
氧含量/%	2.54	3.25	4.14	5.26	6.66	8.42	10.61	13.32	16.68	20.84	25.95

表 4 各试验方案中层、下层球团的抗压强度、 T_c 、 θ 、 θ_1

序号	位置	单球抗压强度/N	焙烧温度 T_c /°C	高温保持时间 θ /s	理论分解时间 θ_1 /s
1	中	1743	1327	1743	1178
1	下	2259	1313	1571	624
2	中	1627	1329	1720	1252
2	下	2308	1294	1563	77
3	中	2067	1321	1119	587
3	下	1953	1296	982	0
4	中	1764	1315	1168	725
4	下	2008	1298	1047	372
5	中	1732	1284	1722	0
5	下	1735	1265	1521	0
6	中	1942	1281	1687	0
6	下	1772	1273	1543	0
7	中	1750	1270	1075	0
7	下	1596	1251	907	0
8	中	1789	1282	1110	100
8	下	1895	1265	907	0
9	中	1784	1302	1416	16
9	下	2085	1292	1287	0

使用 SPSS10.0 统计分析软件对理论计算未发生赤铁矿分解反应的试验点数据进行非线性回归分析,得出抗压强度(P/N)与焙烧温度(T_c /°C)、高温保持时间(θ /s) 指数模型公式,复决定系数 $R^2=0.91^{[3]}$,模型计算的结果与试验点结果比较如图 3 所示。指数模型公式如下:

$$P=3810-2280.158\exp(-K\theta)$$

其中:

$$K=\exp(50.244-92044.193/(T_c+273))$$

赤铁矿的分解反应对赤铁矿球团的抗压强度影响很大,如图 4 所示。当焙烧温度较高时,通过控制氧分压,使 Fe_2O_3 不发生分解反应,那么 Fe_2O_3 晶粒在高温下开始长大,细小的 Fe_2O_3 晶粒间形成微晶连接,随着高温时间的延长,连晶进一步长大,最后形成致密的网状 Fe_2O_3 连晶结构,这种结构的球团矿具有很高的抗压强度。如果高温段氧分压较低,则

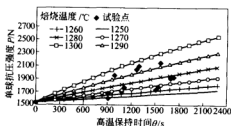


图 3 指数模型计算结果与试验数据结果比较

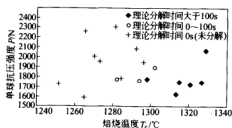


图 4 试验结果比较

Fe_2O_3 发生分解反应生成 Fe_3O_4 , 然后形成 Fe_3O_4 再结晶固结结构。但是, 不仅 Fe_3O_4 再结晶的速度比 Fe_2O_3 再结晶的速度慢, 而且以 Fe_3O_4 再结晶固结的球团强度要比 Fe_2O_3 再结晶固结的球团强度低。因此, 在氧分压较低时, 虽然焙烧温度很高, 却会出现球团矿的强度反而降低的现象。

5 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 赤铁矿球团焙烧温度很高时, 焙烧气氛对赤铁矿球团影响较大, 较低的氧分压, 将导致赤铁矿发生分解, 球团矿抗压强度降低。

(2) 焙烧时氧分压高于赤铁矿分解的氧分压条件时, 提高焙烧温度, 固相扩散系数 K 增大, 赤铁矿连晶充分, 球团矿抗压强度增加。球团矿强度与高温保持时间符合指数关系。

参 考 文 献

- 1 张一敏. 球团理论与工艺. 北京: 冶金工业出版社, 1997
- 2 [土耳其]伊赫桑·巴伦, 主编. 纯物质热化学数据手册. 北京: 科学出版社, 2003
- 3 茆诗松, 等编著. 回归分析及其试验设计. 上海: 华东师范大学出版社, 1981

球团矿焙烧制度优化

青格勒¹ 王学峰² 刘文运² 程素森¹

(1 北京科技大学 2 首钢技术研究院)

摘 要:以首钢秘鲁球团厂的带式焙烧机球团生产情况为基础,做了不同制度下的生球焙烧试验,并测定了抗压强度。试验结果表明,缩短鼓风干燥时间,延长预热时间和提高气流流速有利于较快提高料层温度,从而提高球团抗压强度和产量。在焙烧过程中料层下部温度比较低,在这种情况下,小球布在料层下部有利于提高下部球团的平均抗压强度。

关键词:带式焙烧机 球团矿 焙烧制度 抗压强度

OPTIMIZATION OF PELLET INDURATION PROCESS

Qing Gele¹ Wang Xuefeng² Liu Wenyun² Cheng Susen¹

(1 University of Science and Technology Beijing

2 Research Institute of Technology Shougang Group)

Abstract: Pellet indurating tests were performed under different firing patterns on the basis of Shougang Hierro Peru S. A pellet production process. The experimental results show that shortening of updraft drying time and prolonging of Preheating time will increase the output and compression strength of pellets. Higher velocity will raise the temperature of pot grate charge rapidly. The average compression strength is high while smaller pellets are charged in lower part of the pot grate.

Keywords: grate strand iron ore pellet firing pattern compression strength

1 引言

球团矿是高炉炉料中不可缺少的重要组成部分^[1,2],球团矿的冶金性能对高炉操作的顺行及产量有很大的影响。焙烧制度是影响球团矿冶金性能的主要因素之一^[3,4]。因此,选定良好的焙烧制度是非常重要的。首钢秘鲁球团厂有两条带式球团生产线,其球团矿供首钢高炉使用^[5]。但首钢秘鲁球团厂实际球团焙烧过程的干燥温度低且时间长,尤其料层底部温度到 12min 后才开始上升,影响了产量。而且生产出的球团平均抗压强度较低,抗压强度小于 1500N/个的球占到了 18%,在运输过程中产生较多的粉末。因此,改善焙烧制度,从而提高产量和球团抗压强度对首钢秘鲁球团厂具有重要意义。

2 试验原料和设备

2.1 试验用原料

试验用原料为秘鲁磁铁精矿粉、秘鲁皂土和秘鲁的石英。配料比例如表 1 所示。精矿

粉中粒度为-325 目的占 67%~70%。由于秘鲁磁铁精矿粉的 SiO_2 含量比较低,在原料中加石英。原料的水分控制在 9.0%。

表 1 原料配料比例(%)

磁铁精矿粉	皂 土	石 英
96.74	0.6	2.66

2.2 造球

试验所用的生球用 $\phi 800\text{mm} \times 120\text{mm}$ 的圆盘造球机造球。转速为 16~20r/min。造母球时间为 5min,成球时间为 8min。焙烧用生球的粒度控制在 10~15mm。

2.3 焙烧设备

用微型焙烧杯模拟带式焙烧机的干燥、预热、焙烧、均热和冷却过程。图 1 为焙烧杯的结构示意图。焙烧杯的内径为 80mm,内高为 300mm,试验时装料高度为 225mm。

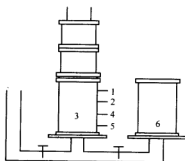


图 1 微型焙烧杯示意图

1—测料层上表面温度的热电偶;2—测料层中上部温度的热电偶;3—焙烧杯;4—测料层下部温度的热电偶;5—测料层下表面温度的热电偶;6—鼓风干燥

3 试验方法

3.1 球团干燥焙烧试验

由于实验室设备与实际生产设备和试验条件有一定的差距,根据首钢秘鲁球团厂的实际球团焙烧温度在微型焙烧杯里焙烧生球,将其作为基准试验。在基准试验的基础上做了不同焙烧制度和布料方式的试验。

3.2 抗压强度测定试验

球团焙烧完后,按料层的上层、中层和底层把焙烧杯里的球分离取样。把试样筛分除粉后从每层中取直径为 10~12mm 的 20 个球做抗压试验,并计算每层球团的平均抗压强度和标准偏差。

4 试验结果及分析

4.1 干燥制度对焙烧过程及抗压强度的影响

图 2 为基准试验、试验一和试验二的焙烧温度曲线。其焙烧时间如表 2 所示。基准试验的鼓风干燥时间长,且温度较低,焙烧温度与实际生产过程一致。试验一和试验二在基准试验的基础上做了些调整。试验一和试验二中,缩短鼓风干燥时间并提高了干燥温度,气流速度均为 1.5m/s。图 3 为三次试验料层下表面的升温情况比较。试验二的料层底部温度上升得最快,较早进入了预热阶段。从试验过程看,虽然试验一和试验二的鼓风干燥时间

短,但在随后的抽风干燥中料层底部未出现爆裂现象。这说明 3min 的鼓风干燥能达到避免料层底部出现过湿现象的要求。图 4(1—料层上部球团的平均抗压强度;2—料层中部球团的平均抗压强度;3—料层下部球团的平均抗压强度;4—平均抗压强度;下同)是三次试验的抗压强度比较。从球团抗压强度看,试验二的平均抗压强度最高,其平均值为 1638N/个;其次是试验一,其平均抗压强度值为 1507N/个。这是由于试验二的鼓风干燥时间短,料层在预热段内的时间长,尤其在快速氧化阶段即 800~950℃之间停留的时间为 3min,而基准试验则为 2min。

表 2 焙烧过程各段的时间分配

时间/min	鼓风干燥	抽风干燥	预 热	高温焙烧	均 热	总焙烧时间
基准试验	6	3	6	8	3	26
试验一	4	4	7	8	3	26
试验二	3	4	8	8	3	26

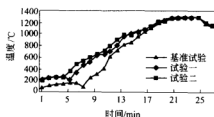


图 2 焙烧温度曲线

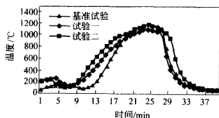


图 3 料层底表面升温曲线

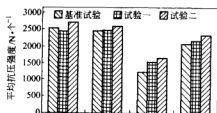


图 4 抗压强度比较

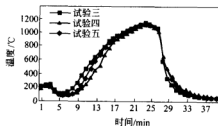


图 5 气流速度对料层底部温度的影响

4.2 气流速度对干燥过程的影响

气流速度对球团干燥也有一定的影响。为了分析气流速度对焙烧过程的影响,做了一组试验。试验三的气流速度为 1.8m/s,试验四的气流速度为 1.2m/s,试验五的气流速度为 1.5m/s,三次试验的焙烧温度一样。图 5 为三次试验的料层底部的升温曲线。从图 5 可知,当气流速度为 1.8m/s 时,料层底部温度 8min 后开始上升,而气流速度为 1.5m/s 时 8.5min 后上升,气流速度为 1.2m/s 时 9min 后开始上升。这说明增大气流速度将有利于提高料层温度,从而提高产量。当介质流速大时,有利于保持生球表面蒸汽压力,与介质中水

蒸气分压有一定差距,并且改善水蒸气向介质扩散条件,能够加速干燥过程。

4.3 预热、焙烧温度和时间对球团抗压强度的影响

图 6 为试验六和试验七的焙烧温度曲线。试验七的预热温度比试验六高,但高温焙烧温度和时间基本一样。图 7 为试验六和试验七的球团抗压强度比较。从图可知,试验七的球团平均抗压强度比试验六高,尤其上层球的平均抗压强度高很多。这是因为试验七里上层球团在预热段内的时间较长,有利于磁铁矿的氧化。而中层和下层球的抗压强度没有大的区别。这是因为两个试验中料层下部温度变化不大,如图 8 所示。这说明焙烧过程中仅仅提高一点预热温度对料层下部温度影响不大。图 9 为试验八和试验九的焙烧温度曲线。试验九的高温焙烧时间比试验八多 1min。从如图 10 所示的焙烧后的抗压强度看,试验九的抗压强度比试验八高,尤其下层球的平均抗压强度明显的高。这说明延长高温焙烧时间更有利于提高料层底部的温度,从而提高底层球团的抗压强度,如图 11 所示。

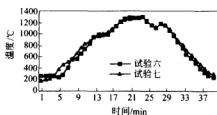


图 6 试验六和七的焙烧温度曲线

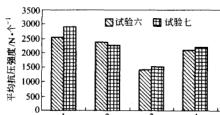


图 7 试验六和七的抗压强度比较

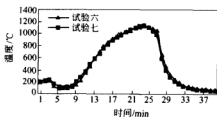


图 8 料层下部温度曲线

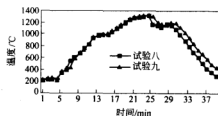


图 9 试验八和九的焙烧温度曲线

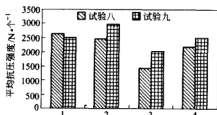


图 10 试验八和九的抗压强度比较

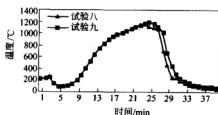


图 11 料层底部的升温曲线

4.4 布料方式对球团抗压强度的影响

一般生产过程中,带式机上布料是混合布料或布料时大球先滚落到料层的底部。试验十是根据实际生产情况将大球和小球混合在一起装到焙烧杯里焙烧,焙烧后按料层上层、中层和下层取样,每层取直径在 12~15mm 内的 25 个大球和直径在 10~12mm 内的 25 个小球做抗压试验。图 12 为试验十的抗压强度结果。从图可知,上层中大球的平均抗压强度比小球的高,而下层中小球的平均抗压强度比大球的高。由于料层上部温度比较高,球团在氧化段内的时间长,上层中大球基本完全氧化,又由于大球的受力面积大,所以上层大球的抗压强度高。焙烧过程中料层下部温度一般比较低,在高温段内停留的时间短,大球很难完全氧化,所以下层中大球的平均抗压强度比小球的低。

因此,为了分析不同布料方式对球团抗压强度的影响,在与试验十相同的焙烧制度下做了试验十一和试验十二。其布料方式如表 3 所示。图 13 为焙烧后的球团抗压强度值。从结果看,三次试验的平均抗压强度没有大的区别。但当小球装在料层下部时下层球的平均抗压强度最高,其平均值为 1604N/个,而混合装料时下层球的平均抗压强度值为 1504 N/个,通过改变布料方式可以提高球团平均抗压强度,尤其提高料层下部球团的抗压强度。

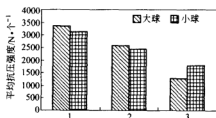


图 12 试验十的大球和小球的抗压强度比较

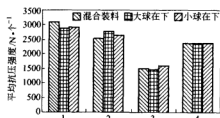


图 13 不同布料方式下球团抗压强度比较

表 3 三次试验的布料方式

试 验	试验十	试验十一	试验十二
布料方式	混合装料	大球在料层下部, 小球在料层上部	小球在料层下部, 大球在料层上部

5 结论

通过上述分析可得到以下结论:

- (1) 高温焙烧时间短, 料层下部温度较低的情况下, 将小球布在料层下部有利于提高下层球团的平均抗压强度。
- (2) 缩短鼓风干燥时间, 提高干燥温度, 可以缩短球团生产线的干燥时间, 提高生产率, 同时可以提高球团平均抗压强度。
- (3) 适当的提高气流速度可以较快地提高料层温度, 有利于缩短焙烧时间。
- (4) 延长高温焙烧时间更有利于提高料层下部的温度, 从而提高下层球团的平均抗压强度。

参考文献

- 1 肖琪. 球团矿理论与实践. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991: 3~6
- 2 叶匡吾. 生产高质量的球团矿. 烧结球团, 1999, 24(3): 5, 18~22
- 3 Mark Cross, Philippe Blot, Optimising iron ore pellet induration Systems using process modelling. In: Ironmaking Conference Proceedings, 1998: 955~959
- 4 Cher Song Teo, Graham Reynolds, Bob Haines. Reducing drying/preheat cycle time to increase pellet production at the BHP Whyalla Pellet Plant. Ironmaking Conference Proceedings, 1997: 343~357
- 5 单泊华. 高炉配加秘鲁球团矿的工业实验. 首钢科技, 1995, 8: 16~19

BSO 溶液对焦炭热态性能影响的研究

刘 杰¹ 顾 颜² 魏雪晴¹ 郝经纬¹ 关 勇² 王尤清² 李士琦¹

(1 北京科技大学 2 鞍山钢铁集团公司)

摘 要:用 BSO 溶液对高炉冶炼用焦炭进行处理,通过一系列实验室试验重点研究了 BSO 对焦炭热态性能指标反应性(CRI)和反应后强度(CSR)的影响。研究结果表明,焦炭热态性能指标得到显著改善:焦炭 CRI 平均减低了约 8.35%,焦炭 CSR 平均提高了约 8.51%。

关键词:BSO 溶液 焦炭 热态性能

THE RESEARCH OF BSO SOLUTION INFLUENCING ON COKE THERMAL PROPERTY

Liu Jie¹ Gu Yan² Wei Xueqing¹ Hao Jingwei¹
Guan Yong² Wang Youqing² Li Shiqi¹

(1 University of Science and Technology Beijing

2 Anshan Iron and Steel Group Corporation)

Abstract:The coke was sprayed with the BSO solution,the influence of the BSO on coke property such as coke reactivity index and coke strength after reaction through a series of laboratory experiments. The results are as follows: the CRI of the coke decreases by 8.35%,the CSR of the coke increases about 8.51%.

Keywords:BSO solution coke thermal property

1 引言

高炉内的焦炭反应性是焦炭最重要的高温冶金性能,它是指焦炭和 CO_2 气体反应的能力。在高炉 950~1100℃ 的高温区,该反应在焦炭的气孔表面上激烈进行,结果使得焦炭气孔壁变薄,高温强度下降,产生大量粉末,严重地损害了料柱的透气性和透液性,破坏高炉生产顺行。尤其是在高炉不断强化冶炼和大量喷煤的情况下,焦炭的劣化更加严重,焦炭的高温性能已经成为高炉进一步强化冶炼和扩大喷煤量的限制性因素^[1~4]。因此,降低焦炭反应性,提高反应后强度,改善高温性能,已成为炼铁界的共识。本研究采用焦炭喷洒 BSO 溶液的方式抑制焦炭反应性,通过阻止和减缓焦炭与 CO_2 气体反应的能力和速度,达到提高焦炭反应后强度的目的。

2 研究内容和方法

试验用焦炭来源于鞍钢化工总厂 2 号焦炉生产的焦炭。现场取回大块焦炭用破碎机进行破碎,破碎后的焦炭用筛子筛出 20~25mm 粒级缩分后称量 $200 \pm 0.5\text{g}$ 备用。配置不同浓度的 BSO 溶液,对备用焦炭采用冷态喷洒的方式进行处理。研究 BSO 溶液浓度、喷洒

量、吨焦消耗 BSO 量对焦炭的 CRI、CSR 的影响。

BSO 溶液浓度采用质量-体积百分浓度,焦炭 CRI 和 CSR 的测定严格按照标准 GB/T 4000 1996 进行。

3 试验设计安排及试验结果

试验采用二次正交组合设计方案。取溶液浓度和溶液喷洒量作为两个有交互作用的因子,取浓度 2.00%、喷洒量 20g 作为基准水平,试验浓度变化间距取 1.50,溶液喷洒量变化间距取 10,考虑到 BSO 常温时的溶解度,最大浓度取 4%,根据二次正交设计安排试验。试验基准样不经过任何处理,即浓度和喷洒量均为 0。根据喷洒量和浓度两个有交互作用的因子来研究 BSO 质量对试验的影响。具体试验安排及结果如表 1 所示。

表 1 试验安排及试验结果

试验顺序	BSO 溶液浓度/%	BSO 溶液喷洒量/g	CRI/%	CSR/%
基准样	0	0	32.45	53.30
1	0.02	20	26.38	50.87
2	0.5	10	33.28	54.86
3	0.5	30	31.23	55.8
4	2	6.8	30.39	56.83
5	2	33.2	28.00	58.68
6	2	20	27.65	61.26
7	2	20	28.84	60.31
8	2	20	30.06	56.26
9	2	20	31.62	56.64
10	2	20	29.55	58.58
11	2	20	29.79	59.12
12	3.5	10	28.61	60.94
13	3.5	30	27.13	62.61
14	3.98	20	26.71	62.88

在相同试验条件下,当焦炭不经过任何处理(基准样)时,试验得出的 CRI 为 32.45%,CSR 为 53.30%。给焦炭喷洒不同浓度和不同喷洒量的 BSO 溶液后,焦炭的反应性 CRI 有不同程度的降低,可由基准的 32.45%降低到 26.38%;焦炭的反应后强度 CSR 有不同程度的提高,可由基准的 53.30%增加到 62.88%。

4 试验结果分析讨论

4.1 BSO 溶液对焦炭 CRI 的影响

取 2 号焦炉焦炭样 $200 \pm 0.5\text{g}$,冷态喷洒 BSO 溶液。BSO 溶液浓度、喷洒量和吨焦消耗 BSO 质量对焦炭 CRI 的关系如图 1~图 4 所示。

图 1 中消耗 BSO 的质量根据浓度和喷洒量计算,由曲线可以看出,当 BSO 质量由 0 增

加到 0.75kg/t(焦炭,后同)时,焦炭 CRI 快速降低至 31.23 %。

图 2 中此阶段影响程度系数最大,消耗 BSO 质量继续增加,CRI 继续降低,影响程度系数为 1.5~2.2 左右;当降低速度变缓至消耗质量 2kg/t 时,形成一个变化点;消耗 BSO 质量介于 2.00~5.25kg/t 时,焦炭 CRI 仍随 BSO 消耗量的增加而降低,但下降幅度很小,表现为图中与 CRI 关系曲线和影响程度系数趋势线趋于平缓。

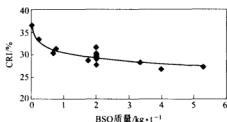


图 1 BSO 质量对 CRI 的影响

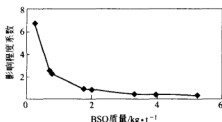


图 2 BSO 质量对 CRI 的影响程度系数

图 3 为 BSO 溶液浓度与 CRI 关系曲线。可以看出当溶液浓度小于 0.5% 时,CRI 变化显著;浓度介于 0.5%~2% 时,CRI 由 31.23% 降低至 27.65%;浓度继续增大至 4%,CRI 虽随之降低,但对其影响较小。

图 4 中 BSO 溶液的喷洒量范围为 34~166kg/t,整个范围内焦炭 CRI 随着喷洒量的增加而降低,但降低范围很小,关系曲线平缓,可以看出喷洒量不是焦炭 CRI 的主要影响因素。

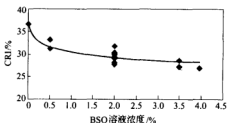


图 3 BSO 溶液浓度对 CRI 的影响

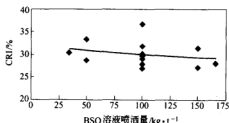


图 4 BSO 溶液喷洒量对 CRI 的影响

4.2 BSO 对焦炭 CSR 的影响

吨焦消耗 BSO 质量、溶液浓度、BSO 喷洒量对焦炭 CSR 的影响如图 5 和图 6 所示。

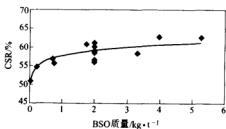


图 5 BSO 质量对 CSR 的影响

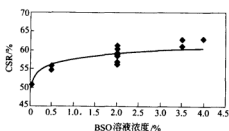


图 6 BSO 溶液浓度对 CSR 的影响

由图 5 可以看出,随着消耗 BSO 质量的增加,CSR 也逐渐升高,特别是在 0~2kg/t 时,CSR 显著上升至 59.12%左右,以后随着消耗质量的增加 CSR 可上升至 61.26%,但增加速度缓慢。

图 6 中曲线趋势基本与图 5 相同,在浓度为 0~2%之间时,影响最为明显。但与图 5 相比,对焦炭 CSR 影响程度稍差。

喷洒量对 CSR 的影响基本与对 CRI 的影响相似,它不是影响焦炭 CSR 指标的重要因素,在这里不再详述。

4.3 BSO 溶液对焦炭热态性能影响的讨论分析

当对焦炭冷态喷洒 BSO 溶液后,溶液中的 BSO 吸附到焦炭表面,部分填充焦炭气孔。焦炭进入高炉与 CO_2 发生反应时,BSO 的分解物质对此反应起到了阻止和减缓的作用,从而使得焦炭粉化的速度减慢。表现为:焦炭粒度得到改善、高炉料柱的透气性得到增加、高炉更加顺行,从而达到增加喷煤量、节焦增产的目的。炉内炭熔损速度的减慢,实际上是焦炭的反应性 CRI 得到了抑制减缓、焦炭的 CSR 增加的效果。

实验室试验结果分析表明,影响焦炭热态性能指标最主要的因素为吨焦消耗的 BSO 质量,其次为溶液浓度,而其他因素影响程度不明显。为尽量使焦炭 CRI 降低、CSR 增加、吨焦消耗 BSO 的减少、带入焦炭水分减少,根据试验分析,得出消耗 BSO 质量为 1~2kg/t、浓度取 2%左右时为最佳点。

5 经济效益估算

焦炭喷洒 BSO 溶液后,消耗 BSO 引起冶炼成本增加。但焦炭 CRI 和 CSR 得到改善,使得高炉冶炼更加顺行、有效降低了高炉焦比、提高了喷煤量和增加了煤气利用率,从而使产量得以提高。所带来经济效益非常明显:

(1) 以焦比 400kg/t、吨焦消耗 BSO 质量 2kg 计算,BSO 引起的吨铁成本增加约为 4.8 元;

(2) 根据国内外经验^[3],CRI 降低 1%,吨铁节约 1kg。试验中焦炭反应性降低约 8%,那么吨铁可节约 8kg,焦炭价格以 800 元/t 计,吨铁节焦费用为 6.4 元。

(3) 焦炭反应后强度提高约 8%,可多喷煤约 12kg。若置换比按 0.8 计,则焦煤差价使吨铁成本降低约 2 元。

综合的总经济效益为 3.6 元/t。按年产生铁 1000 万 t 计,直接经济效益将在 3600 万元左右。

6 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 冷态焦炭喷洒 BSO 溶液进行处理,焦炭反应性(CRI)平均降低约 8.35%,焦炭反应后强度(CSR)平均增加了约 8.51%。

(2) 影响焦炭热态性能指标最重要的因素为吨焦消耗 BSO 的质量,其次为 BSO 溶液的浓度,而喷洒量的影响不显著。

(3) 最佳吨焦消耗 BSO 的质量为 1~2kg,喷洒时最佳浓度为 2%左右。

(4) BSO 在高炉冶炼中的实际应用需进一步做工业试验验证。

参 考 文 献

- 1 王筱留. 钢铁冶金学(炼铁部分), 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 2000
- 2 杨杰康. 昆钢炼铁焦炭的热态性能分析. 炼铁, 1999, (12): 40~41
- 3 孟庆波, 张孝天. 高炉喷煤对焦炭质量的要求及改善焦炭质量的途径. 炼铁, 2000, (12): 23~26
- 4 黄宏新, 杨广杭, 王学金. 焦炭热性能 Cr、Sar 的控制. 燃料与化工, 2000, 31(4): 186~187
- 5 朱子宗, 沈勇玲, 苗铁岭, 等. ZBS 添加剂与安钢焦炭作用行为的研究. 河南冶金, 2003, 11(4): 13~15

高炉高温区内烧结矿与块矿 交互反应性的新概念

吴胜利 孙金铎 杜建新 呼晓明

(北京科技大学)

摘 要:长期以来,人们只注重各种单一炉料在高炉冶炼中的冶金性能,对于高炉冶炼过程中不同炉料之间的交互作用却知之甚少。本文在实验室研究天然块矿、烧结矿及其混合炉料软化特征的基础上,提出了高炉高温区内烧结矿与天然块矿交互反应性的新概念,同时给出了含铁炉料交互反应性的测定及评价方法,并考察了若干含铁炉料之间的交互作用。

关键词:高炉 烧结矿 天然块矿 交互反应性

THE NEW CONCEPT OF MUTUAL REACTIVITY BETWEEN SINTER AND LUMP ORE IN HIGH-TEMPERATURE ZONE OF BLAST FURNACE

Wu Shengli Sun Jinduo Du Jianxin Hu Xiaoming

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: For a long time, the metallurgical properties of single charging have been paid more attention to in blast furnace process, while the research on interaction between different kinds of charging has not concerned enough. On the basis of softening property tests of lump ore, sinter and mixed burdens in laboratory, a new concept of mutual reactivity between sinter and lump ore in high temperature zone of blast furnace is introduced. Meanwhile, the method of determination and assessment for the mutual reactivity is put forward, and the mutual reactivity between several kinds of ferrous charging has been investigated.

Keywords: blast furnace sinter lump ore mutual reactivity

1 引言

原料是高炉强化冶炼的基础,高炉炼铁的技术进步和指标的提升,在很大程度上是得益于其原料品质的改善。炼铁工作者通过长期的生产实践,用“七分原料三分操作”来说明原料对高炉生产的决定性影响^[1]。烧结矿、天然块矿和球团矿是现代高炉冶炼所使用的主要含铁原料。经过国内外大量的科学研究^[2~4],人们对烧结矿、块矿等各种单一炉料的冷、热态强度以及还原性、软熔性等冶金性能都有了较为系统的认识,对高炉原料技术进步起到了不可低估的作用。然而,长期以来人们只注重单一炉料在高炉冶炼中的冶金性能,对于高炉冶炼过程中不同炉料之间的交互作用却知之甚少。

本文在使用红外线高温实验炉测定天然块矿、烧结矿软化特征的基础上,研究了天然块

矿与烧结矿混合后的混合炉料的软化特征,提出了高炉高温区内烧结矿与天然块矿交互反应性的新概念,同时给出了含铁炉料交互反应性的测定及评价方法,并考察了若干含铁炉料之间的交互作用及其影响因素。

2 实验方法

炉料的软化特征,可以通过测定试样实验前后的体积变化率来表示。规定炉料收缩率3%时的温度为软化开始温度,收缩率为30%时的温度为软化终了温度,两者之间的温度差则定义为软化区间。

实验时将样品放在红外线高温实验炉(见图1)升降装置上的样品台上,启动升降装置开关将样品送入红外线加热炉中,在模拟高炉内炉料加热速度下降温。在不同的实验温度条件下,分别测定试样的体积收缩率,然后用内插法或外推法确定其软化温度和软化区间。

目前可供我国高炉使用的高品位块矿主要有澳大利亚块矿、巴西块矿等。本实验选用澳矿A、巴西矿B以及高碱度烧结矿S作为原料,其化学成分如表1所示。



图1 红外线高温实验炉示意图

表1 实验用料的化学成分(%)

No.	矿名	TFe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	S	MnO
1	A	64.11	1.18	0.07	2.36	0.55	0.13	0.21	0.03	0.23
2	B	65.26	0.91	0.05	1.58	0.99	0.13	0.17	0.01	0.09
3	S	58.36	7.90	9.69	4.83	0.85	2.35	0.11	0.02	0.39

3 实验结果及分析

3.1 单一炉料及固定配比下混合炉料的软化特征

针对表1中的3种单一炉料、两种块矿分别与烧结矿S组成的两种混合炉料,进行了软化特征的实验研究。其中,各种混合炉料的二元碱度均取为1.40,并按照这一碱度进行配料。实验结果汇总于表2。

表2 各种含铁炉料的软化特征

矿名	单一炉料			混合炉料		
	软化开始温度/℃	软化终了温度/℃	软化区间/℃	软化开始温度/℃	软化终了温度/℃	软化区间/℃
A	944	1242	298	1060	1194	136
B	1046	1286	240	1061	1225	164
S	1107	1231	124			

由表2看到,两种块矿的软化开始温度普遍低于烧结矿、软化终了温度高于烧结矿,因

此块矿的软化区间明显比烧结矿宽;混合炉料的软化开始温度低于烧结矿、软化终了温度略低于烧结矿,软化区间比烧结矿稍宽。与块矿的软化特征相比,混合炉料的软化开始温度明显升高、软化区间大幅度变窄,但软化终了温度有所降低。总体而言,混合炉料与单一块矿相比,软化性能有不同程度的改善。

需要指出的重要现象是,不同块矿种类搭配下的混合炉料的软化性能改善幅度有很大差别,且单一块矿的软化性能与混合炉料的软化性能之间不存在简单类推的关系。这为高炉优化配矿提供了一个重要的理论基础和实验依据。

例如,本文中块矿 B 的软化温度比块矿 A 高 102℃、软化区间比块矿 A 小 58℃;但是与烧结矿 S 混合后,B 混合矿的软化温度仅比 A 混合矿高 1℃、软化区间反而比 A 混合矿要宽 28℃。如果仅仅依据单一炉料的软化性能选择炉料结构,似乎是块矿 B 与烧结矿搭配模式好,但是考虑混合炉料的软化性能后,则选择块矿 A 与烧结矿搭配更为合理。

另外,混合炉料的软化特征居于块矿和烧结矿之间,但并非是两种单一炉料的软化特征数值按它们的混合比例的简单组合。实验中发现,混合炉料的体积收缩率总是大于同一温度下两种单一炉料的体积收缩率按混合比例加权计算出的体积收缩率,这种趋势随着温度的升高越来越明显。这说明,混合炉料不是两种单一炉料简单的物理混合,高温下单一炉料之间存在物理化学变化,也就是说高温条件下单一炉料之间存在交互作用。

3.2 不同块矿配比下混合炉料的软化特征

为了进一步探索烧结矿与块矿的高温交互作用,本文又考察了不同配比下天然块矿与烧结矿组成的混合炉料在同一温度下的软化特征。实验温度取单一炉料软化过程中试样收缩率较大的 1200℃,实验结果如图 2 所示。

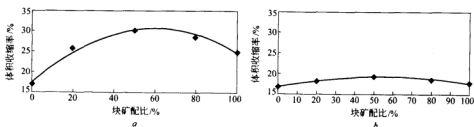


图 2 不同块矿配比的混合炉料的软化特征

a—块矿 A 与烧结矿 S 组成的混合炉料;b—块矿 B 与烧结矿 S 组成的混合炉料

由实验结果可知,两种块矿分别与烧结矿组成的混合炉料都表现出非常一致的规律,即天然块矿按照不同比例与烧结矿搭配后混合炉料的高温体积收缩率,与同一温度下该两种单一炉料的体积收缩率按搭配比例加权计算出的体积收缩率相比,在数值上明显不同,并且均存在“正偏差”。这一现象再一次证明了烧结矿与块矿之间在高温下存在交互反应。

另外,在本实验中,由于烧结矿属于碱性物质,块矿属于酸性物质,两者的交互反应程度越大,低熔点物相就越容易生成,在同一温度下的试样收缩率就越大。由图 2 可知,不同种类块矿与烧结矿组成的混合炉料,在各个相同的块矿—烧结矿比例下,高温体积收缩率均有明显差异,块矿 A 与烧结矿组成的混合矿的高温体积收缩率,明显大于块矿 B 与烧结矿组

成的混合矿的情况。这表明块矿 A 相比块矿 B, 与烧结矿之间的交互作用更大。由此可见, 不同种类的块矿与烧结矿之间的交互作用存在很大差异。这一研究结果揭示了高炉优化配矿必须考虑含铁炉料之间存在的高温交互作用。

4 烧结矿与块矿的交互反应性

根据各种块矿以不同比例与烧结矿组成的混合炉料软化时表现出的规律性, 本文提出高炉高温区内烧结矿与天然块矿交互反应性的新概念, 并探讨其测定及评价方法。

在高温条件下天然块矿与给定烧结矿按照 0~100% 不同比例混合后, 混合炉料的体积收缩率超出同一温度下该两种单一炉料的体积收缩率按相应比例加权计算出的体积收缩率的总和, 即“体积收缩率增量”的总和, 再除以混合炉料体积收缩率的总和, 定义为高炉高温区内该种天然块矿与烧结矿的交互反应性(MR)。

在给定温度下, 设天然块矿的体积收缩率为 η_{100} , 块矿配比为 x 时混合料体积收缩率为 η_x , 给定烧结矿的体积收缩率为 η_0 , 则 MR 可以用下式表示:

$$MR = \frac{\int_0^{100} \{\eta_x - [\eta_0(100-x)/100 + \eta_{100}x/100]\} dx}{\int_0^{100} \eta_x dx} \quad (1)$$

图 3 为定义的示意图, 小三角形标记为实验测得的混合炉料体积收缩率, 弧线 a 为混合炉料体积收缩率数值二次拟合后得到的曲线, 直线 b 由实验温度下该块矿的体积收缩率数值与烧结矿的体积收缩率数值连接而成。图中阴影部分为定义式中的分子, 它的物理意义是试样“体积收缩率增量”的总和, 表征因化学反应所引起的试样软化情况的变化; 分母则是弧线 a 与 x 轴、 y 轴围成区域的面积, 它的物理意义是试样体积总收缩率的总和, 表征包括物理混合、化学反应共同引起的试样软化情况的变化。

采用式 1 进行计算后得知, 块矿 A 与烧结矿的交互反应性明显大于块矿 B (如图 4 所示)。高炉高温区内烧结矿与天然块矿的交互反应性表征的是在高温下两者进行交互反应的能力, 即与烧结矿混合后克服块矿自身软化性能差的能力。尽管块矿 B 自身的软化性能优于块矿 A, 但是块矿 A 与烧结矿的交互反应性明显大于块矿 B, 因而 A 混合矿的软化性能得到大幅度改善, 反而优于了 B 混合矿。

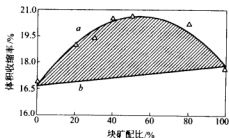


图 3 烧结矿与天然块矿交互反应性的定义示意图

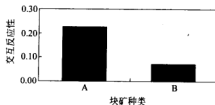


图 4 各种天然块矿与烧结矿的交互反应性

高炉高温区内烧结矿与天然块矿的交互反应性是造成混合炉料的软化特征与块矿自身软化特征有明显差别的内在因素。实验表明, 不同的块矿与烧结矿之间存在不同的交互反

应性,因此,高炉合理的炉料结构要求混合炉料具有良好的交互反应性。

综上所述,混合炉料的软化性能不仅与单一炉料自身的软化性能有关,而且与各种单一炉料之间的交互反应性密切相关。因此,评价直接入炉的天然块矿除了传统的化学成分、热爆裂性、还原性、软熔性、经济性等因素之外^[4],它与烧结矿之间的交互反应性也是重要因素,必须综合考虑。

5 烧结矿与块矿交互反应性的影响因素

天然块矿与烧结矿化学成分差异较大、碱度也有很大差别,在高温条件下必然存在交互反应。正是由于天然块矿与烧结矿之间 CaO 、 SiO_2 含量的差异以及矿物组成等自身特性的不同,使得混合炉料在高温条件下发生物理化学变化和出现新相^[3],从而造成不同种类块矿与烧结矿之间的交互反应性各不相同。分析认为,烧结矿中 CaO 含量远远高于天然块矿是交互反应性存在的根本原因,其他影响因素主要有:

(1) 矿石结构。巴西块矿结构致密,与烧结矿的交互反应性弱。相比而言,澳块结构疏松,孔隙度要大一些,因而它们之间的交互反应性相对较强。

(2) 化学成分。澳块的 SiO_2 含量与巴西块矿相比略高,酸性也略强些,故与烧结矿的反应性相对较高。

(3) 温度。由实验现象可知,在低温区混合炉料的体积收缩率保持在块矿、烧结矿的体积收缩率之间,并未明显表现出两者之间的交互作用。随着温度的升高,特别是升高到一定程度之后,混合炉料的体积收缩率将超出了天然块矿、烧结矿两者之中的较大者。这说明,温度越高越有利于天然块矿与烧结矿之间的交互反应。

由此可见,高炉高温区内烧结矿与天然块矿之间的交互反应性,除了与反应温度有关之外,还与烧结矿和天然块矿的自身物理、化学性质密切相关。

6 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 在高炉高温区内,由于烧结矿和天然块矿之间的酸碱性差异,它们之间会发生交互反应。因而只注重单一炉料的冶金性能是不全面的,需要掌握它们在高炉冶炼过程中的高温交互反应性。

(2) 混合炉料的软化性能不仅与单一炉料自身的软化性能有关,而且更重要的是与烧结矿、天然块矿之间的交互反应性密切相关。对于相同的烧结矿,由 MR 指标高的块矿组成的混合炉料的软化性能相对较好。

(3) 不同种类的块矿与特定烧结矿之间的交互作用存在很大差异。这主要受天然块矿自身物理、化学性质的影响。在高炉优化配矿中需要考虑块矿与烧结矿的交互反应性指标。

参考文献

- 1 周传典,主编.高炉炼铁生产技术手册.北京:冶金工业出版社,2002
- 2 维格曼 EΦ,等著.炼铁学.董学经,杨乃伏,等译.北京:冶金工业出版社,1993
- 3 王筱留,主编.钢铁冶金学(炼铁部分).北京:冶金工业出版社,2000
- 4 [加]卢维高,编.高炉炉料结构译文集.周取定,李希超,等译.北京:冶金工业出版社,1987

高炉炉缸铁水流动的数值模拟

孙天亮 程素森 杨天钧

石琳

(北京科技大学)

(内蒙古科技大学数理学院)

摘 要:高炉炉缸的侵蚀和炉缸内铁水流动的状态密切相关,铁水流动对炉缸炉底的冲刷是炉缸侵蚀的重要原因。铁水流动与炉缸内焦炭堆积成的死料柱的形状、孔隙度以及炉缸深度有密切关系。为了延长高炉寿命,有必要分析各种因素对炉缸内铁水流动状态的影响。本文描述了炉缸内多孔介质内铁水流动情况,采用三维动量守恒方程,用 $k-\epsilon$ 双方程模型模拟计算不同条件下高炉炉缸内铁水流动状态。结果表明,中心死料柱孔隙度小时,会导致铁水流动更靠近炉缸侧壁,铁水环流增加。存在狭小自由焦炭层时,通过炉底的铁水流量增加。死铁层深度加大时,通过炉底的铁水流量减小。

关键词:高炉 炉缸 流场 数值模拟

NUMERICAL SIMULATION OF MOLTEN IRON FLOW IN BLAST FURNACE HEARTH

Sun Tianliang Cheng Susen Yang Tianjun

(University of Science and Technology Beijing)

Shi Lin

(School of Mathematics and Physics, Inner Mongolia

University of Science and Technology)

Abstract: The erosion of the hearth has a close relationship with the state of liquids flow in the hearth of blast furnace. The molten iron flow is an important reason that results in the erosion of the hearth and it was affected by the liquids flow of coke bed structure, coke porosity and the deepness of the tap hole. In order to prolong the campaign life of the blast furnace, it is necessary to evaluate this influence. The $k-\epsilon$ model is adopted to simulate the state of liquids flow under different conditions. The results show: With the decrease of the coke porosity, the peripheral flow is enhanced. The existence of narrow coke free space will increase the flow on the bottom of hearth. The increase of the deepness of the tap hole will reduce the flow on the bottom of hearth.

Keywords: blast furnace hearth flow field numerical simulation

1 引言

炉缸是高炉本体难以维护的区域,是决定高炉寿命的关键部位。炉缸的侵蚀大体上可以从传热学及流体力学出发来解释^[1,2],熔融的铁水流对炉缸炉底内衬有一定的侵蚀作用。炉缸内由于存在中心死料柱,所以流动情况比较复杂,虽然高炉上有广泛的检测和监视设备,但炉缸内的流动情况是无法直接测定的。需要采用数学的或者物理的模型进行模拟计

算,有必要考虑死料柱的形状和孔隙度以及铁口深度对铁水流动状况的影响。国内关于这方面的文献资料很少,数值计算模拟的工作做得也很少。在国外,Standish 和 Y. Tomita 等人研究了焦炭粒度和无焦炭区对铁水流动路径的影响。Ohno 等人为了弄清炉缸的渣铁流动,进行了一系列的研究,其中包括数学模型计算、物理模型试验和在生产中的高炉上进行实际测量。Standish 和 Campbell 研究了液体在炉缸冷态模型里的流动和不同停留时间的分布,包括底部有或无自由焦炭层,边缘有或无自由焦炭层的情况。Gudenau 等人研究了炉缸内死料柱侵入深度对炉缸内铁水流动方式和局部流速的影响。

在炉缸中部,风口区和炉身中下部,存在一个焦炭以极其缓慢速度下降的空间,焦炭在这里的堆积的疏松度为 0.2~0.4,这种焦炭团块称为死料柱^[3]。在正常运行的高炉中,死料柱漂浮在铁水里,它可能接触炉底砖衬,也可能充满整个炉缸。焦炭堆积疏松,铁水能直接流向外铁口,也可能从炉缸另一侧流向外铁口。死料柱向上延伸到炉缸上部,从顶部朝向风口的倾角与焦炭自然安息角度大致相同。各风口的循环区之间不连通,循环区之间的空间填充着不同粒度的焦炭。死料柱的这种分布情况决定了炉缸内铁水流动的复杂性。

2 模型描述

2.1 假设条件

假设条件为:

- (1) 炉缸内型和死料柱都是圆柱形。
- (2) 炉缸内铁水流动为三维稳态黏性不可压缩流动。

2.2 数学模型

由三维质量守恒方程,动量守恒方程,湍动能方程和湍动能耗散方程联立求解可得炉缸内铁水流动的速度分布,用厄根方程描述死料柱作为填充介质对铁水流动的阻力影响。根据出铁口铁水流速可以计算炉缸内铁水液面下降速度,将铁水液面下降速度作为炉缸横截面铁水的入口速度。壁面附近黏性底层中的流体计算采用壁面函数法。

对于三维稳态多孔介质单相流动, ρ 为常数,其微分方程有(采用爱因斯坦张量记号):

- (1) 质量守恒方程:

$$\frac{\partial \rho u_j}{\partial x_j} = 0 \quad (1)$$

式中 ρ ——流体密度, kg/m³;

u_j ——张量表示的时均速度, m/s;

j ——亚指标, $j=1, 2, 3$;

ω ——孔隙度。

- (2) 动量守恒方程:

$$\frac{\partial (\rho u_i u_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu_{\text{eff}} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] + C_\omega \frac{\Delta p}{H} \quad (2)$$

式中 u_i, u_j ——分别为 i 和 j 方向的速度, m/s;

j ——亚指标, $j=1, 2, 3$;

i ——当 i 分别为 1, 2, 3 时, 式(2)分别表示 x, y, z 方向的动量守恒方程;

p ——压力, Pa;

μ_{eff} ——有效黏度系数, $\text{Pa} \cdot \text{s}$, 可用湍流模型确定, 本文采用 Launder 和 Spalding 提出的 $k-\epsilon$ 双方程湍流模型来确定;

C ——系数, 填充层时为 1, 非填充层时为 0;

H ——填充床层高度, m。

(3) 湍动能方程:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left[\rho u_j k - \frac{\mu_{eff}}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] = G_k - \rho \epsilon \quad (3)$$

式中 k ——湍流动能, m^2/s^2 ;

ϵ ——湍流动能耗散率;

j ——亚指标, $j=1, 2, 3$ 。

(4) 湍动能耗散方程:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left[\rho u_j \epsilon - \frac{\mu_{eff}}{\sigma_\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] = (C_1 \epsilon G_k - C_2 \rho \epsilon^2) / k \quad (4)$$

其中:

$$G_k = \mu_t \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \left[\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right]$$

$$\mu_{eff} = \mu_l + \mu_t$$

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon}$$

式中 μ_t ——湍流黏度系数, $\text{Pa} \cdot \text{s}$;

μ_l ——层流黏度系数, $\text{Pa} \cdot \text{s}$;

i, j ——均为亚指标, 分别取 1, 2, 3;

$C_1, C_2, C_\mu, \sigma_k, \sigma_\epsilon$ ——经验常数, 采用 Launder 和 Spalding 的推荐值^[4]: $C_1=1.43, C_2=1.93, C_\mu=0.09, \sigma_k=1.0, \sigma_\epsilon=1.3$ 。

死料柱的阻力压降用厄根方程计算, 可以把死料柱作为填充床考虑。

(5) 厄根方程^[5,6]:

$$\frac{\Delta p}{H} = 150 \frac{(1-\omega)^2}{\omega^3} \frac{\mu v_A}{(\phi d)^2} + 1.75 \frac{1-\omega}{\omega^3} \frac{\rho v_A^2}{\phi d} \quad (5)$$

式中 v_A ——流体按填充床层截面面积 A 计算的流速, 称空截面流速;

d ——颗粒直径;

μ ——流体黏度;

ϕ ——颗粒的形状系数。

2.3 边界条件

边界条件为:

(1) 入口边界条件: 以液面下降速度作为入口速度。

(2) 炉缸壁面: 在炉缸壁面, 采用无滑移边界条件, 对壁面附近黏性底层中的流体采用壁面函数法计算。

2.4 数值求解

基于上述模型的控制方程及边界条件,计算步骤如下:

- (1) 前处理。建立模型的几何造型、划分网格、给出物性参数。
- (2) 求解偏微分方程(1)~(5)的代数方程。通过控制求解精度和迭代步骤,调解松弛因子,得到收敛的结果。在 Pentium III 2.0 计算机上计算,计算时间约为 180min。
- (3) 后处理。将计算结果进行可视化处理。

3 结果与讨论

3.1 中心死料柱对铁水流动影响的比较

本文以某钢铁厂 1 号高炉炉缸为研究对象,炉缸直径为 10m,炉缸高度为 4m,铁口高度为 2m,铁口直径为 0.6m,铁水出口流速为 0.2m/s。炉缸的几何模型如图 1 所示,内部线框为死料柱的几何模型,是一个底部为锥体、上部为直径略小于炉缸直径的圆柱,在炉缸壁处,由于容壁效应,孔隙度较大,可以认为容壁处存在狭小缝隙。

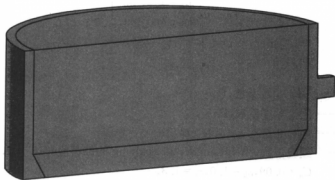


图 1 炉缸的几何模型

假设炉缸内没有中心死料柱,计算所得流场如图 2 和图 3 所示。图 2 为过铁口中心线的垂直切面,图 3 为过铁口中心线的水平切面。

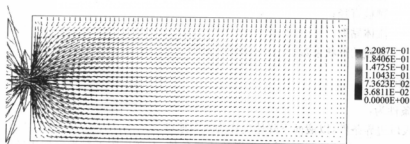


图 2 没有中心死料柱炉缸内的铁水流场图(垂直切面)

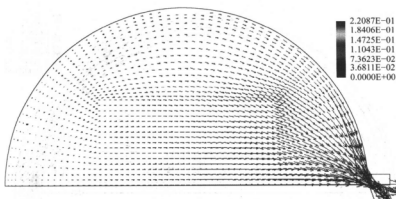


图3 没有中心死料柱炉缸内的铁水流场图(水平切面)

假设存在中心死料柱,且死料柱充满整个炉缸(除容壁缝隙外),焦炭柱孔隙率为0.4,焦炭颗粒平均直径为0.04m,死料柱“坐在”炉底时,计算所得流场如图4和图5所示。图4为过铁口中心线的垂直切面,图5为过铁口中心线的水平切面。比较图2和图4、图3和图5可以观察到,存在中心死料柱情况下,炉缸侧壁的环流明显加强,通过中心区域的铁水流量减少,流速变慢。

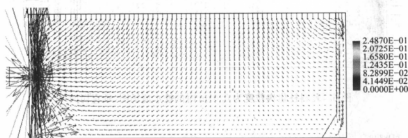


图4 存在中心死料柱的铁水流场图(垂直切面)

3.2 不同死料柱焦炭颗粒粒度情况下铁水流场比较

当死料柱堆积焦炭颗粒平均粒度为0.01m、孔隙率为0.4时,计算所得铁水流场如图6所示。而图7为死料柱焦炭颗粒粒度为0.1m,孔隙率为0.45时计算所得的铁水流场图。与图6相比较,可以发现当焦炭颗粒粒度增加,孔隙率增大时,通过中心死料柱的铁水流量增加,铁水流速提高。在实际生产条件下,如果焦炭强度低,生产率低,长时间的休风,漏水进入高炉,不良的布料模式与炉缸结构,炉缸侵蚀会导致死料柱不活,如果死料柱中心堵塞,会导致铁水靠近侧壁流动,从而引起炉缸耐材的严重磨损,尤其是铁水流速过快时。

3.3 死料柱浮起和“坐在”炉底情况下铁水流场比较

当死料柱没有“坐在”炉底而在铁水中“浮起”时的铁水流场如图8所示。焦炭柱与炉底

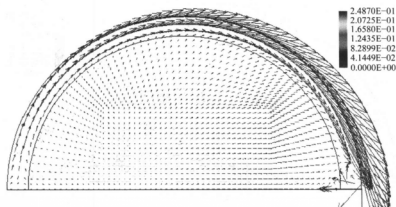


图 5 存在中心死料柱的铁水流场图(距炉底 0.1m 处水平切面)

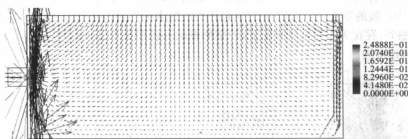


图 6 死料柱焦炭粒度为 0.01m 时的铁水流场图(垂直切面)

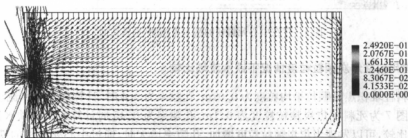


图 7 死料柱焦炭粒度为 0.1m 时的铁水流场图(垂直切面)

形成没有焦炭的自由空间,高度为 0.3m。将图 8 与图 4 比较可以看出,当焦炭柱与炉底形成狭小的自由空间时,铁水流动路线发生变化,流动路线向下通过没有焦炭的自由空间,从铁口流出,导致通过狭小空间的铁流量较大,流速较快,对炉底的冲刷侵蚀比较严重,在炉底处会出现高温。

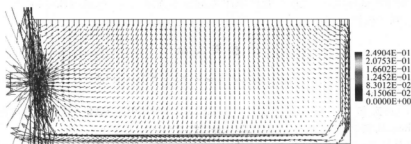


图8 死料柱浮起时的铁水流场图(垂直切面)

3.4 不同铁口高度情况下铁水流场比较

图9表示的是炉缸加深后的铁水流场,炉缸加深0.6m,铁口高度变为2.6m,整个炉缸高度为4.6m,焦炭孔隙率不变,为0.4。将图9与图5比较,可以发现,炉缸加深后,通过炉底处的铁水流量变少,流速变慢,铁水环流量减少,对炉底的冲刷侵蚀减弱。可见,适当加深炉底深度能够起到保护炉缸的作用。

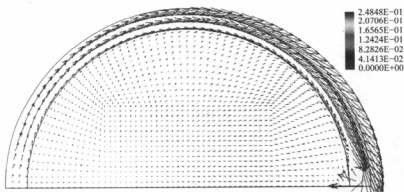


图9 炉缸加深后的铁水流场图(距炉底0.1m处水平切面)

4 结论

本文模拟计算了几种典型情况条件下高炉炉缸铁水的流场,对各种情况进行了比较分析,得到如下结论:

- (1) 炉缸内存在中心死料柱时,由于死料柱边缘疏松,孔隙率大,中心密集,孔隙率小。会形成边缘环流,造成对炉缸的流动冲刷侵蚀。
- (2) 当死料柱焦炭颗粒加大,孔隙率变大时,边缘环流减弱,通过中心区域的铁水流量增加,对炉缸侧壁的冲刷侵蚀减弱,有利于保护炉缸炉底。
- (3) 当死料柱“浮起”,形成较为狭小的“自由空间”时,通过“自由空间”的铁流量较大,铁水流速较快,对炉底的冲刷侵蚀加重。

(4) 加深炉缸深度时,通过炉底区域附近的铁水流量变少,流速减慢,对炉底的冲刷侵蚀减弱,有利于保护炉底。

参 考 文 献

- 1 程素森,杨天钧,左海滨,等.长寿高炉炉缸炉底温度场数学模型及数值模拟.钢铁研究学报,2004,16(1)
- 2 程素森,左海滨,杨天钧,等.长寿高炉炉缸炉底设计.见:2003年中国钢铁年会论文集(内部资料)
- 3 Kalevi Raipala.高炉中的死料柱及炉缸现象.世界钢铁,2001,(4):11~16
- 4 Launder B E, Spalding D B. The numerical computations of turbulent flow[J]. Computer Method in Applied Mechanics and Engineering, 1973, (3):269
- 5 张先棹.冶金传输原理[M].北京:冶金工业出版社,1988
- 6 秦民生,杨天钧.炼铁过程的解析与模拟[M].北京:冶金工业出版社,1991

以炉热指数预报高炉铁水含硅量 和铁水温度的数学模型

魏 丽 杨世山 张 飞 白 琴

(北京科技大学)

摘 要:高炉正常炉况时炉热指数变化与铁水含硅量和铁水温度有特定的相关关系。本工作采用三种炉热指数:直接还原区焦炭燃烧温度 T_c 、理论火焰温度 T_l 以及高温区热量盈余 T_h (T_o) 来预测铁水含硅量和铁水温度,并确定哪一种炉热指数相关性更好、命中率更高。通过建立数学模型,基础参数在线收集计算、物料平衡和热平衡计算、炉热指数线性回归计算,以每四批料(约 30min)预报一次铁水含硅量和铁水温度。目前该模型已在涟钢 6 号 2200m³ 高炉上在线运行。

关键词:高炉 炉热指数 硅预报 铁水温度 数学模型

A MATHEMATICAL MODEL ON PREDICTION OF HOT METAL SILICON CONTENT AND TEMPERATURE USING BLAST FURNACE HEARTH THERMAL STATE PARAMETERS

Wei Li Yang Shishan Zhang Fei Bai Qin

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: There is a better linear relationship between the hearth thermal state parameters and hot metal silicon content and temperature in blast furnace process. In this work, three hearth thermal parameters were adopt: T_c , temperature of coke combustion in the direct reduction zone, T_l , theoretical flame temperature and T_h , thermal enrichment of high temperature zone in the blast furnace in order to predict the hot metal silicon content and temperature and also to confirm which parameter is the most suitable and highest percentage of hits. Building mathematical model, collecting and calculating on-line base parameters, calculating materials and heat balances, linear regressing the hearth thermal parameters were carried out to predict the hot metal silicon content and temperature every four batches about 30 minutes. Up to now this model has been applied to the 6 BF (2200m³) of Lianyuan Steel.

Keywords: blast furnace hearth thermal state parameter silicon content prediction hot metal temperature mathematical model

1 引言

高炉冶炼是一个复杂的高温物理化学过程,要精确测量炉内的温度分布是不可能的,只能通过炉渣和铁水温度以及铁水含硅量来间接反映高炉炉温。因此,多少年来高炉工作者一直致力于研究如何准确地预报铁水含硅量和铁水温度。

到目前为止,预报高炉铁水含硅量和铁水温度的数学模型有机理模型、统计模型和经验模型^[1]。尽管这些模型没能达到完全满意的程度,但也积累了宝贵的经验。采用炉热指数预测高炉炉温起源于 20 世纪 50 年代,先后开发了 W_0 、 E_c 、 T_f 、 T_c 、 T_q 等指数^[1~4],它们预测炉温的命中率一般都不高,原因在于模型所使用的参数都是经验数据,与所应用的高炉实际有一些差距。本工作采用历史上应用较好的三种炉热指数: T_c 、 T_f 、 T_q 通过建立数学模型,以高炉参数在线收集计算模型为基础,来预报铁水含硅量和铁水温度,并确定哪一种炉热指数相关性更好、命中率更高。

2 模型总框图

模型总框图如图 1 所示。总模型由以下子模型组成:原、燃料成分整理和校正模型,过程数据处理和历史数据储存模型,高炉基础参数收集计算模型(一日一次),在线四批料(约 30min)物料平衡计算模型,热平衡计算和炉热指数计算模型,炉热指数线性回归计算模型,铁水含硅量和铁水温度 HMT 预报显示模型。

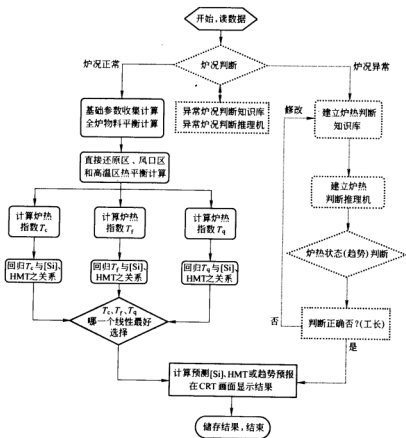


图 1 模型总框图(图中虚线部分为今后待开发的模型)

3 炉热指数计算模型

3.1 直接还原区焦炭燃烧温度 T_c

T_c 计算原则^[5]:

铁水温度:

$$t_{HM} = T_c - 300$$

炉渣温度:

$$t_{Slag} = T_c - 250$$

热平衡方程:

$$q_1 + q_2 = q_3 + q_4 + q_5 + q_6 + q_7 + q_8 + q_9 + q_{10}$$

热收入项包括:

(1) 炉缸煤气带入热量 q_1 :

$$q_1 = V_{HCas} C_{HCas} T_i$$

(2) 进入直接还原区炉料(950℃)带入的热量 q_2 :

$$q_2 = q_m + q_w = (\text{进入高温区焦炭量} \times c_m + \text{进入高温区矿熔量} \times c_w) \times 950$$

热支出项:

(1) 直接还原耗热 q_3 :

$$q_3 = 27230r_d[Fe\%] + 226670[Si\%] + 50780[Mn\%] + 261900[P\%] + 121780[V\%] + 144550[Ti\%] + 5587[Cu\%] + \dots$$

(2) 脱硫耗热 q_4 :

$$q_4 = 4657 \times \text{渣铁比} \times (S\%) / 100$$

(3) 碳酸盐分解耗热 q_5 :

$$q_5 = [4040CO_{2CaO} + 2520CO_{2MgO} - 1130(CaO + MgO)]_{(生矿+熔剂)}$$

(4) 焦炭进入燃烧带带走的物理热量 q_6 :

$$q_6 = \text{焦炭风口燃烧量} \times c_m \times T_c$$

(5) 炉渣带走的热量 q_7 :

$$q_7 = \text{渣铁比} \times c_{Slag} \times (T_c - 250)$$

(6) 铁水带走的热量 q_8 :

$$q_8 = 1000c_{HM}(T_c - 300)$$

(7) 进入间接还原区炉腹煤气(1000℃)带走热量 q_9 :

$$q_9 = V_{HCas} C_{HCas} \times 1000$$

(8) 冷却带走和散热损失 q_{10} :

$$q_{10} = \Sigma \text{热收入} - \Sigma \text{热支出} = \eta_{热效率} (q_1 + q_2)$$

3.2 风口燃烧带火焰温度即理论燃烧温度 T_t

热平衡方程:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6$$

热收入项包括:

- (1) 风口前碳素燃烧生成 CO 时产生的热量 Q_1 :

$$Q_1 = 9791 C_{\text{风口}}$$

- (2) 鼓风($t_{\text{风}}$)带入的物理热量 Q_2 :

$$Q_2 = V_{\text{风}} C_{\text{风}} t_{\text{风}} + N_{2\text{喷煤}} C_{N_2} t_{\text{喷}}$$

- (3) 焦炭进入燃烧带带入的物理热量 Q_3 :

$$Q_3 = q_6$$

热支出项包括:

- (1) 鼓风与喷吹燃料中水分的分解热 Q_4 :

$$Q_4 = 10798 V_{\text{风}} \varphi + \text{计算煤比} \times 16029 \times H_2O\%_{\text{喷}} / 100$$

- (2) 喷吹燃料的分解热 Q_5 :

$$Q_5 = \text{计算煤比} \times Q_{\text{喷分}}$$

- (3) 炉缸煤气带走热量 Q_6 :

$$Q_6 = q_1$$

联立解 T_c 和 T_i 方程分别得到 T_c 和 T_i 的两个一元二次方程,取正根即可求出 T_c 和 T_i 之值。由于热容 c 是绝对温度 T 的函数: $c = c_0 + c_1 T + c_2 T^2$,热容量 cT 计算起来很不方便,因而作者做了分段线性化处理:首先按照 $\int (c_0 + c_1 T + c_2 T^2) dT / (T_2 - T_1)$, 计算出从 $(T_1 + 273)^\circ\text{C}$ 到 $(T_2 + 273)^\circ\text{C}$ 某物质的平均热容值,然后对 T 进行线性回归得出平均热容计算式 $\bar{c} = d_0 + d_1 T$,这样就得到 $\int cT = d_0 T + d_1 T^2$ 。

3.3 高温区有效热量 T_q 或有效热量占总热收入的百分比 T_q

热收入项包括:

- (1) 风口前碳素燃烧放热 $q_{\text{C风}}$:

$$q_{\text{C风}} = 9791 C_{\text{风口}} - \text{计算煤比} (Q_{\text{喷分}} + 16029 H_2O\%_{\text{喷}} / 100)$$

- (2) 热风带入物理热 $q_{\text{热风}}$:

$$q_{\text{热风}} = V_{\text{风}} (c_{\text{风}} t_{\text{风}} - 10798 \varphi) + N_{2\text{喷煤}} C_{N_2} t_{\text{喷}}$$

- (3) 中温区炉料带入的物理热 $q_{\text{料}}$:

$$q_{\text{料}} = q_2$$

热支出项包括:

- (1) 直接还原耗热 $q'_{\text{直还}}$:

$$q'_{\text{直还}} = q_3$$

- (2) 脱硫耗热 q'_{S} :

$$q'_{\text{S}} = q_4$$

- (3) 碳酸盐分解耗热 $q'_{\text{碳酸盐}}$:

$$q'_{\text{碳酸盐}} \approx q_5$$

- (4) 炉渣带走热 $q'_{\text{渣}}$:

$$q'_{\text{渣}} = q_7$$

- (5) 铁水带走热 $q'_{\text{铁}}$:

$$q'_{\text{铁}} = q_8$$

(6) 煤气从高温区带走热 q'_{HGas} :

$$q'_{\text{HGas}} = q_{\text{H}}$$

(7) 冷却带走和散热损失 $q'_{\text{损}}$:

$$q'_{\text{损}} = \Sigma q - \Sigma q'$$

炉热指数 T_q 表示高炉下部高温区热平衡计算出来的用于直接还原和渣铁显热等的有效热量, T_u 表示有效热量占总热量收入的百分比。总的热收入 Σq (kJ/t)、 T_q (MJ/h)、 T_u (%) 表示为:

$$\begin{aligned}\Sigma q &= q_{\text{C风}} + q_{\text{热风}} + q_{\text{料}} \\ T_q &= \frac{q'_{\text{直还}} + q'_s + q'_{\text{被还原}} + q'_{\text{渣}} + q'_{\text{铁}}}{1000 \times 1 \text{h 产铁量 (t)}} = \frac{\Sigma q - q'_{\text{HGas}} - q'_{\text{损}}}{1000 \times 1 \text{h 产铁量 (t)}} \\ T_u &= \frac{q'_{\text{直还}} + q'_s + q'_{\text{被还原}} + q'_{\text{渣}} + q'_{\text{铁}}}{\Sigma q} \times 100 = 1 - \frac{q'_{\text{HGas}} + q'_{\text{损}}}{\Sigma q} \times 100\end{aligned}$$

式中 c_i —— i 物质的热容, kJ/(kg·°C) 或 kJ/(m³·°C) (标态);

t_i —— i 物质的温度, °C;

$[i\%]$ ——铁水中 i 物质的质量分数;

$(i\%)$ ——炉渣中 i 物质的质量分数;

Q, q, q' ——热量, kJ/t;

V_{HGas} ——炉缸煤气量, 即风口燃烧带产生的煤气量, m³/t (标态);

V_{HGas} ——炉腹煤气量, 即进入间接还原区的煤气量, m³/t (标态);

$V_{\text{风}}$ ——计算鼓风风量, m³/t (标态);

$Q_{\text{煤分}}$ ——喷吹煤粉分解热, kJ/kg。

3.4 炉热指数线性回归、预报

由于炉热指数变化与铁水含硅量和铁水温度有良好的相关关系, 根据历史数据对炉热指数 T_c 、 T_l 、 T_q (T_u) 与铁水含硅量和铁水温度之间的线性回归关系, 选定相关系数最大者做出预报的铁水含硅量和铁水温度。即有:

$$[\text{Si}]_{\text{当前预报}} = a_1 + b_1 T_{i\text{当前计算}} \quad \text{或} \quad ([\text{Si}]_{\text{当前预报}} - [\text{Si}]_{\text{前炉}}) = a_1 + b_1 (T_{i\text{当前计算}} - T_{i\text{前炉}})$$

$$\text{HMT}_{\text{当前预报}} = a_2 + b_2 T_{i\text{当前计算}} \quad \text{或} \quad (\text{HMT}_{\text{当前预报}} - \text{HMT}_{\text{前炉}}) = a_2 + b_2 (T_{i\text{当前计算}} - T_{i\text{前炉}})$$

这里, T_i 代表 T_c 、 T_l 、 T_q (T_u) 之中任何一个, a_1 、 b_1 、 a_2 、 b_2 为回归系数。

4 模型编程

采用 Visual C++6.0 编程, 远程数据库由武汉威仕软件公司建立采用 Oracle 与 PLC 和 ERP 通讯, 过程数据库和历史数据库均选用 Microsoft 的 Access 数据库。本模型采用前后平台相结合的运行思想, 即计算程序作为后台运行, 前台运行行为显示结果输出程序。

5 初步应用结果

目前本模型已在涟钢 6 号 2200m³ 高炉上在线调试运行。原始 oracle 数据库采样频率为 6 秒, 实时 Access 过程数据库取样频率为 2min (20 个数的平均值)。模型每四批料约 30min 预报一次铁水含硅量和铁水温度。初步运行具有以下特点:

(1) 选用三种炉热指数进行铁水含硅量及铁水温度的预报,可将三种预报结果进行比较,最终选取线性相关最好的炉热指数进行预报,可提高预报结果的准确性。

(2) 模型基于前一天的生产结果每天运行一次基础参数在线收集计算模型,收集计算所需的实时参数,如高炉中元素分配率、漏风率、铁损率、热损率等,然后求出若干历史时期的平均值用于现时刻的模型计算。这些实时参数的采用比历史上前人所用的经验数据对提高炉热指数计算的准确性应为有利。

(3) 该预报模型根据当前时刻计算的炉热指数和历史炉热指数,以及实测的铁水含硅量和铁水温度等时间序列的相关性来预报下一炉出铁的铁水含硅量和铁水温度。当预测到发生变化时,给操作者提供炉况判断指导,工长可提前采取调节动作,稳定炉况。

模型的运行结果有待下一步做出具体评价。

参 考 文 献

- 1 韩曾晋,孙建华,陈剑,张乃尧. 带知识库的高炉铁水含硅量的自适应预报系统. 自动化学报,1989,15(2):128~135
- 2 Michiharu Hatano, Yoshisuke Misaka, Yoshiyuki Matoba, Koichi Otsuka. A mathematical model of blast furnace for control of hot metal temperature. Transactions ISIJ,1982,22(7):524~533
- 3 Matias Waller, Henrik Saxen. Application of nonlinear time series analysis to the prediction of silicon content of pig iron. ISIJ International,2002,42(3):316~318
- 4 Matias Waller, Henrik Saxen. Using multiple models for short-term prediction of pig iron silicon content. Ironmaking Conference Proceedings, Vol. 58, ISS, Chicago, March 21~24, 1999:485~493
- 5 那树人. 对炉热指数 T_r 的理解与计算. 包头钢铁学院学报,2001,20(3):227~231

耦合反应对高炉铁水含硅量影响的实验研究

文振国 贾彦忠 赵新国

(北京科技大学)

摘 要:在实验室研究耦合反应对高炉铁水含硅量的影响。实验表明,炉渣中存在的氧化物 MnO、FeO、TiO₂ 能与硅进行耦合反应,有利于高炉铁水低硅冶炼。

关键词:耦合反应 铁水 硅含量

THE INFLUENCE OF MUTUAL REACTION ON THE SILICON CONTENT OF HOT METAL

Wen Zhengguo Jia Yanzhong Zhao Xinguo

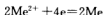
(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The influence of mutual reaction on the silicon content of hot metal in the blast furnace has been studied. The experimental result show that the oxide (MnO, FeO and TiO₂) in slag can react with the silicon of hot metal, it benefit to make low silicon iron in the blast furnace.

Keywords: mutual reaction hot metal silicon content

1 引言

对于耦合反应而言,不是一般的氧化与还原反应的概念,其特点是由于某个渣中的离子,得到或失去电子成为铁液中不带电的中性原子,与另一个铁液中的原子失去或得到电子而成为渣中的氧化还原过程反应“耦合而成”,故称之为耦合反应。例如:



其中,Me 可以是 Fe、Mn、Ti 等金属。

大量的高炉解剖和实验研究证实,高炉内硅的还原是在滴落带由 SiO₂ 分两步进行的,即首先是焦炭灰分或炉渣中的 SiO₂ 被碳还原生成 SiO(g),然后含有饱和碳的铁滴吸收 SiO(g) 中的硅,在风口水平铁水的硅含量超过终铁含硅量。在穿过渣层进入炉缸时,存在着铁中硅氧化为 SiO₂ 进入炉渣的过程,生铁中的硅含量大幅度降低,最终达到所需要的生铁硅含量。近些年来,在炉渣的造渣制度,如采取合适的炉渣碱度以降低渣中 SiO₂ 活度以及提高煤粉喷吹量来抑制硅的还原等方面进行较为深入的研究。但炉缸中铁水中硅含量的降低最终要通过硅的氧化反应来实现^[1],即硅主要通过渣中的氧化物(MnO、FeO、TiO₂)进行耦合反应氧化为 SiO₂ 进入炉渣。因此系统地研究高炉内耦合反应以及炉渣中氧化物的含量对铁水硅含量的影响,找出其中的规律,将

有助于冶炼低硅生铁,提高铁水质量^[2]。

2 实验方案

以太钢 4 号高炉炉渣为母渣,配加化学试剂,配出含有氧化物 FeO、MnO、TiO₂ 较高的渣。炉渣成分如表 1 所示。试验在碳管炉中进行,采用 DWT-720 温度控制柜自动控温。实验采取双层石墨(刚玉)坩埚,生铁放在上层坩埚,下层坩埚放进不同成分的炉渣,渣铁比 340kg/t;生铁重量 100g 左右,在 1500℃ 高温下,生铁熔化滴落到下层的炉渣中,反应 1h 后冷却至常温,渣铁分离,取生铁试样进行含硅量的化验;碳管炉内充高纯氮气做保护气,流量 5L/min。实验装置如图 1 所示。

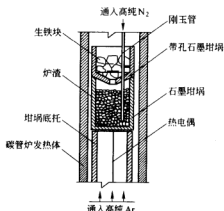


图 1 耦合反应实验装置图

表 1 耦合反应试验炉渣成分(%)

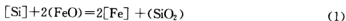
试验编号	Al ₂ O ₃	MgO	R ₂ (倍)	MnO	FeO	TiO ₂
1	12.80	8.33	1.10	0.13	0.99	1.16
2	12.80	8.33	1.10	1.00	0.99	1.16
3	12.80	8.33	1.10	2.00	0.99	1.16
4	12.80	8.33	1.10	0.13	0.99	0.50
5	12.80	8.33	1.10	0.13	0.99	2.50
6	12.80	8.33	1.10	0.13	5.00	1.16
7	12.80	8.33	1.10	0.13	10.00	1.16

3 实验结果分析

3.1 FeO 耦合反应

在常温下,FeO 不能稳定存在,因此没有 FeO 的化学纯试剂,而且 FeO 又容易与石墨坩埚上的碳起作用,所以在试验过程中不能采用含碳的石墨坩埚。为了比较准确地掌握炉渣中 FeO 的含量,预先制成含 FeO 的炉渣,然后化验出渣中的 FeO 含量,再根据配比的要求配置成分符合试验要求的炉渣,并在刚玉坩埚内进行耦合脱硅反应。

FeO 与铁水中硅的耦合反应式为:



根据热力学计算,该反应在实验温度 1500℃ 下能充分进行,同时在高炉内或实验过程中,由于铁水熔化后从上往下穿过炉渣,使该反应具有良好的动力学条件。从实验数据表 2 可以看出,FeO 有明显强烈的脱硅效果,随着渣中 FeO 含量的增加,铁水中的硅含量明显下降。渣中 FeO 含量增加,表示渣中的氧化为增加,有利于反应式(1)的进行,对于 FeO 来说,生铁中的含硅量就像还原剂一样被消耗而起到降硅的作用。在生产实践中,冶炼低硅生铁

高炉渣中 FeO 含量一般都不低。例如,杭钢 3 号高炉冶炼含硅 0.21% 的低硅生铁时,渣中 FeO 含量在 0.72%~0.80% 左右,最高时达 1.05%;国外有的高炉为了改善铁水脱硅,从风口直接喷吹含有 FeO 的矿粉、轧钢皮甚至喷吹矿浆来增加渣中的 FeO 含量,将铁水中的硅氧化为 SiO₂ 进入炉渣而达到脱硅的目的。

表 2 FeO 耦合反应实验数据

试 验 编 号	FeO 含量/%	铁水硅含量/%
1	0.99	0.62
2	5.00	0.59
3	10.00	0.38

3.2 MnO 耦合反应

炉渣中含有一定的 MnO,不仅可以改善炉渣的流动性和改善脱硫的能力,由于 Si-Mn 之间的耦合反应而且又具有脱硅的作用。其反应式为:



此外,由于存在着炉渣中的 SiO₂ 在渣滴穿过焦炭层时被碳还原为气态 SiO;然后被含碳的生铁吸收转化为生铁中硅的可能,所以渣中 MnO 含量的增加,由于它能降低渣中 SiO₂ 的活度和炉渣的黏度,从而无论从热力学和动力学(缩短渣滴与焦炭接触时间),都有助于控制 SiO 的挥发量,因而也就有利于降低生铁中的硅含量。

从实验室研究的数据(表 3)来看,随着渣中 MnO 含量由 0.13% 提高到 2.0%,铁水中硅含量剧烈下降,由 0.62% 降至 0.38%。高炉炉渣中的 MnO 是由入炉原料带入的,有条件的企业可以适当增加一些锰矿,利用 Si-Mn 之间的耦合反应来降低生铁中硅含量。

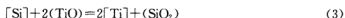
表 3 MnO 耦合反应实验数据

试 验 编 号	MnO 含量/%	铁水硅含量/%
1	0.13	0.62
2	1.00	0.52
3	2.00	0.38

从实验室的 MnO 脱硅实验效果来看,是十分明显的,也是杭钢冶炼低硅生铁的主要优势之一。杭钢冶炼低硅生铁是炉渣 MnO 含量一般在 0.7% 以上,这是因为杭钢附近有一种含锰的矿石,叫锗锂矿,高炉使用球团矿中 MnO 含量为 1.54%,烧结矿中 MnO 含量也在 0.7% 左右。但从太钢 4 号高炉生产实践的 [Si] 与 MnO 回归统计来看,铁水含硅量与 MnO 呈正相关关系,看不到 MnO 脱硅的效果,这是由于反应式(2)在受高炉内炉缸的动力学条件限制,降低炉渣黏度以及提高 MnO 的反应初始浓度,有助于 Si-Mn 耦合反应的进行。

3.3 TiO₂ 耦合反应

TiO₂ 在一般矿石中不含有此种化合物,但攀钢、承钢的 V-Ti 矿中 TiO₂ 含量较高,马钢矿石也存在一些。TiO₂ 在高炉条件下,也是逐级还原的, TiO₂ → Ti₃O₅ → Ti₂O₃ → TiO → Ti → TiC(TiN),从 TiO₂ 还原到 TiO 比较容易。因此在相应的条件下, TiO₂ 与 FeO 及 MnO 有类似的耦合反应,它将与硅反应:



在有 V-Ti 矿冶炼的高炉,或者采用 V-Ti 物料炉的高炉均有上述反应的存在。从实验数据表 4 来看,如果有一定的 TiO_2 含量,对于铁水降硅应该是有利的,但不如 FeO 、 MnO 脱硅效果明显。

表 4 TiO_2 耦合反应实验数据

试 验 编 号	TiO_2 含量/%	铁水硅含量/%
1	0.50	0.70
2	1.16	0.62
3	2.50	0.57

4 结论

高炉内炉缸内氧化物(MnO 、 FeO 、 TiO_2)发生耦合反应是铁水中硅氧化的一个重要途径。实验证明:

(1) 炉渣中氧化物 MnO 、 FeO 、 TiO_2 含量越高,炉渣中硅氧化程度越高。

(2) 炉渣中 MnO 的脱硅效果较为明显,其次是 FeO 、 TiO_2 。

(3) 在高炉实际生产中,有条件的高炉可以喷吹类似 FeO 的氧化性物质以及配加含锰的原料,促进炉缸内的耦合反应,实现低硅冶炼。

参 考 文 献

- 1 廖芝玉. 低硅冶炼攻关分析. 柳钢科技, 1997, (4): 7~8
- 2 姚国良, 杜珊. 高炉冶炼低硅低硫铁的炉渣性能研究. 河北冶金, 1992, (3): 16~20; 52

Access 数据库在高炉喷煤中的应用分析

张 娜 高 斌 孟祥龙

(北京科技大学)

摘 要:高炉喷煤在炼铁技术中起节能降耗降成本的作用。数据库技术在计算机技术高速发展的今天也得到了很大的拓展。因此,将数据库技术应用于喷煤系统中有明显的发展趋势。本文主要讲述高炉喷煤数据库的研究内容、设计步骤及其实现的功能。

关键词:炼铁 高炉 喷煤 数据库

APPLICATION OF ACCESS DATABASE IN COAL INJECTION IN BLAST FURNACE

Zhang Na Gao Bin Meng Xianglong

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract:Coal injection is applied in blast furnaces and plays a very important role in saving energy, reducing the coke rate and the production cost in the iron-making. Database technology has been magnified very much with the high development of computer technology. It is necessary that the database is applied into coal injection system. The topic of this article is about the contents of the database of coal injection in the blast furnace, the steps of its designing and its functions.

Keywords:iron-making blast furnace coal injection database

1 引言

通过提高煤粉喷吹量,以资源丰富的非炼焦煤取代高炉中的焦炭用量,可以减少焦炉对环境的污染,改善环境。同时,风口喷煤给炉况的调节提供了很大灵活性,大大降低炼铁成本^[1~5]。因此,喷煤技术是目前的主要研究方向之一。

虽然喷煤技术发展很快,炼铁工作者在这方面做了相当多的工作,积累了大量的数据和经验,但在将已有的数据统一管理并妥善保存,以便进行数据挖掘方面的工作却进行得不够。为更好地为高炉提高煤比,建立喷煤数据库十分必要。为此,尝试将数据库技术运用于喷煤领域。本文在此方面进行了一些探索。

2 喷煤数据库设计

建立一个数据库系统的首要要求是数据库的设计,它是新建一个能够有效、准确、及时地完成所需功能的数据库的基础^[6]。

2.1 数据库的设计步骤

设计喷煤数据库根据以下步骤进行:

确定新建数据库的目的→确定该数据库中需要的表→确定表中需要的字段→明确有唯一值的字段→确定表之间的关系→优化设计→输入数据并新建其他数据库对象→使用Microsoft Access 分析工具。

2.2 确定新建数据库的目的

为了实现设计目标,首先要进行下述准备工作:

(1) 与数据库的最终用户交流,了解用户希望从数据库中得到什么样的信息。喷煤数据库设计后得到的信息包括:关于喷煤技术的高炉冶炼指标(诸如高炉焦比、煤比、风温、富氧率等),高炉喷吹用煤的性能参数,混合喷吹用煤的烟煤配比及混煤的各种性能参数等。

(2) 讨论数据库所要解决的问题并描述数据库需要生成的报表。喷煤数据库需要生成的报表包括高炉喷吹用煤的各种性能参数表,配煤的参数表以及全国各大钢铁企业高炉的冶炼指标表等。

(3) 收集当前用于记录数据的表格。通过对实验工作的整理和大量文献的检索与查询,得到了大量与本研究相关的喷煤数据。并且,参考已有的数据表格的形式,对即将要建立的数据库的数据模型进行设计,以期系统地管理数据并使数据的冗余度达到最小。

(4) 参考某个设计得好,而且与要设计的数据库相似的数据库。通过网络的作用,对大量关于数据库的软件及程序进行查询,对其进行了研究与借鉴,得到了预期的数据库的建立基础。

2.3 规划数据库中的表

表是数据库的基本信息结构。确定表是数据库设计过程中最难处理的步骤。

在设计表时,应按照以下设计原则对信息进行分类:

(1) 表中不应该包含重复信息,而且信息不应该在表之间复制。例如,在一个表中,对每一种煤样的每一种性能(燃烧率、着火点、可磨性指数等)数据都只保存一次。

(2) 每个表应该只包含关于一个主题的信息。例如,将每一种煤样的性能指标与各大钢铁企业喷煤时的冶炼指标分别存放在不同的表中,这样就可以在删除某个企业的指标后仍然保留煤样的性能指标。

根据以上的设计原则,对已有的收集到的数据进行分类归纳,建立了7个互相关联又各自独立的表,分别是:proptype(性能类别表)、propname(性能名称表)、Coalttype(煤种类别表)、CoalProp(煤种性能表)、blendcoal(配煤数据表)、coalmine(煤矿信息表)以及guide(企业指标信息表)。其中coalmine和guide两个表是完全独立的,其他5个表都是以煤种名称或煤种性能作为关联的关键字的。

2.4 确定表中的字段

下面对这7个表的内容做个概述。

首先,proptype(性能类别表)是煤种的性能类别表,包括煤种的物理特性、基本特性、化学特性—元素分析、化学特性—灰分分析和化学特性—工业分析等五项内容。

其次,propname(性能名称表)是在煤种的性能类别下面的多个分支的具体性能名称的列表。例如,在物理特性里,有煤种的可磨性指数、流动性、发热值(Qgr, ad mj/kg)、比表面

积等性能;在基本特性里,有煤种的燃烧率、着火点、反应性、爆炸性等性能;在化学特性里,包括煤种的工业分析、元素分析和灰分析三大类性能。

再次,Coaltype(煤种类别表)包括“煤种名称”、“煤种类别”、“煤炭价格”及“煤炭基地”。

CoalProp(煤种性能表)是整个数据表的中心内容,它涵盖了所有煤种的性能数据,将各个煤种的包括“物理特性”、“基本特性”和“化学特性”在内的所有下属的分支性能数据全部收集其中。例如,煤种名称为“海孜”,它的着火点为 353℃,着火点这个性能属于“基本特性”。因此,通过这些数据形式的归一化就可以将各个煤种的所有特性名称及特性值都收集到一个表中,从而使数据整齐化、一体化。

blendcoal(配煤数据表)是将收集到的配煤的实验数据进行存储,其中存储的信息项有:混煤中烟煤和无烟煤的名称和各自的性能值、混煤中烟煤的配比以及配煤的相应性能值。这个表中的数据是进行配煤计算时调用用来对计算的预测性能值进行验证的。

coalmine(煤矿信息表)是将收集到的全国各大煤矿矿区的名称及相关信息进行整理组成的。

guide(企业指标信息表)将收集到的全国各大钢铁企业的高炉喷煤及冶炼指标进行归纳总结,其中包括公司名称、煤比、焦比、利用系数、风温、入炉矿品位、休风率等信息。

2.5 明确有唯一值的字段

为了连接保存在不同表中的信息(如将某种煤与该种煤的所有性能值相连接),数据库中的每个表必须包含表中唯一确定每个记录的字段或字段集。这种字段或字段集称作主关键字。为表确定了主关键字之后,为确保其唯一性,Access2000 将避免任何重复值或 Null 值进入主关键字字段。

2.6 确定表之间的关系

因为已经将信息分配到各个表中,并且已定义了主关键字字段,所以需要通过某种方式通知 Access,怎样以有意义的方法将有关信息重新结合到一起。如果进行上述操作则必须定义表之间的关系。喷煤数据库要建立的关系如图 1 所示。

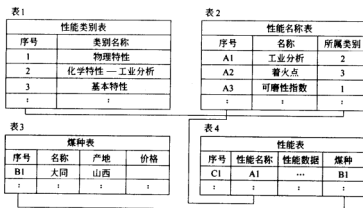


图 1 数据表关系图

通过四个关系表,可以看出,四个表之间都是相互关联的,从表 2 中可以得到各个性能名称分别属于哪一个性能类别,从表 3 中可以看出某一种煤的某一个性能名称的数据,并且通过表 3 还可以知道这一种煤的产地和价格。从表中关系可知,它们都是通过各个表的主关键字——ID 号码相互关联的。

3 喷煤数据库的功能

3.1 喷煤数据库的主要内容及其功能

下面是本数据库系统文件构成框图,如图 2 所示。

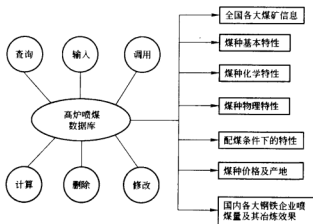


图 2 数据库系统文件构成图

3.2 数据库的系统组成及数据流程

3.2.1 数据库的系统组成

喷煤数据库系统按照功能模块划分如图 2 所示。它可以分为查询模块、输入模块、调用模块、计算模块、删除模块和修改模块等。

(1) 数据库的建立:根据现有数据,对各种数据表的字段名或关键字进行分类和连接,以建立库中数据的相互调用关系,使得数据库的功能得到充分的发挥。

(2) 数据的查询模块:在查询模块中,要实现用户对所要求的资料的快速获得,因而在用户界面上,设置了不同的查询关键字,以满足各种用户对各种煤样的查询要求。

(3) 数据的输入、删除和修改模块:为了方便用户以及数据库的所有者对数据库中数据的添加,在用户界面上设置了数据的输入、删除以及修改功能,以达到及时更新内容的目的。现今,钢铁业飞速发展,对高炉喷煤的要求程度也与日俱增,因而本数据库也应该做到及时地更新数据,这也是对数据库的用户负责。

(4) 数据的计算和调用模块:在数据库中,除了简单的数据的查询和修改以外,还可以进行数据的计算和调用,即可以对各种煤样进行配煤的计算。近年来,随着高炉喷煤量提高,适宜高炉喷吹的无烟煤供应紧张,灰分逐渐增高,煤质下降,对高炉降低能耗及操作不

利。而经研究表明,混合喷吹烟煤与无烟煤,不仅缓解了无烟煤短缺的矛盾,而且还能将燃烧性远高于无烟煤的高挥发分烟煤应用于高炉喷吹。所以,在数据库中设置配煤计算的功能对工业生产也是很有指导意义的。

3.2.2 数据关系图

根据现有数据表及其内容,将它们之间的关系表示如图1所示。

对于简单的数据查询和调用都遵循图中所示的关系。例如,如果用户想通过数据库查询某个煤种的物理性能,则需要在用户界面上输入相应的关键字,即煤种名称和性能类别名称,即可查出想要的数据库。对于具体的性能数据通过 Microsoft Access 进行存储,而对于配煤的计算,则需要对计算中所需要的数据进行调用,中间的调用过程也依照此关系图进行。这也决定于计算的公式或方程。

4 结论

通过上述分析得到以下结论:

(1) 根据建立数据库的理念和步骤编制了喷煤数据库,以实现大量高炉喷煤数据的存储与计算应用。

(2) 喷煤数据库可以实现对数据的查询、输入、调用、计算、删除和修改等操作,使得用户对数据库的使用更加方便快捷。

参考文献

- 1 杨天钧,苍大强,等编著.高炉富氧煤粉喷吹.北京:冶金工业出版社,1999
- 2 徐国群.我国高炉喷煤技术的应用与发展.上海金属,1998,20(6):3~9
- 3 张勇.我国高炉喷煤市场需求与喷吹用煤的洗选加工.选煤技术,1998,(12):22~26
- 4 Ranade MG, et al. Current status of coal injection in North America. In: Int. Ironmaking Congr. Proc., 3rd, 1998; 82~92
- 5 刘秀梅,高斌,等.高挥发分烟煤喷吹工艺性能研究.冶金研究(2004年).北京:冶金工业出版社,2004: 50~54
- 6 姚普选.数据库原理及应用.北京:清华大学出版社,2002

综合炼铁工艺与经济效益确定 富氧喷煤高炉适宜富氧率

徐东良 赵晓明 任铁军 张雪松 张建良

(北京科技大学)

摘 要: 本文从维持适宜理论燃烧温度和使富氧效益最大化两个方面对高炉适宜富氧率进行了探讨,提出了煤焦临界置换比、增益临界富氧率、临界富氧气体价格等有实际意义的概念,并给出了相应的计算公式。

关键词: 高炉 富氧率 喷煤

DETERMINING SUITABLE OXYGEN-ENRICHMENT RATE FOR BF BASED ON IRONMAKING TECHNIQUE AND ECONOMIC BENEFIT

Xu Dongliang Zhao Xiaoming Ren Tiejun Zhang Xuesong Zhang Jianliang
(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The suitable oxygen-enrichment rate for maintaining appropriate RAFT and maximizing the benefit of oxygen-enrichment has been discussed in this paper. Some concepts including calculating formulae such as the critical coal-to-coke replacement ratio, the benefit-rising critical oxygen-enrichment rate and the critical oxygen price for oxygen-enrichment has been put forward.

Keywords: BF oxygen-enrichment rate PCI

1 引言

富氧鼓风后,风中氧含量增加,氮含量减少,对同样体积的鼓风,则可以多烧碳素,因而高炉冶炼强度提高、产量增加。尤其是近年来炼焦煤资源短缺,焦炉老化,新建焦炉投资大、污染环境,焦炭价格上涨,使得高炉喷煤技术得以迅速发展。富氧改善了喷吹煤粉的燃烧条件,有利于提高煤粉的燃烧率和置换比,同时富氧和喷煤对高炉冶炼的影响在很多方面是互补的^[1],二者的有利配合对高炉整体运行水平的提高起着极其重要的作用。尤其是富氧能弥补喷吹煤粉对理论燃烧温度降低的影响,能保持理论燃烧温度在合适的水平上,所以富氧鼓风成为高炉配合煤粉喷吹和强化冶炼的重要调节手段。但是富氧率必须控制在适宜水平上,才能实现富氧和喷煤的有利配合,并为高炉生产增加效益。围绕经济效益探讨高炉富氧的文献比较多^[2~5],本文将从维持适宜理论燃烧温度和富氧增效这两个方面,综合界定高炉适宜富氧率。

2 维持适宜理论燃烧温度的富氧率

作者在已有理论燃烧温度计算方法的基础上^[6],根据高炉内的碳元素和氧元素平衡,推

导出了用高炉值班工日常操作调剂的仪表可读参数表示的实用理论燃烧温度计算模型,并给出了为维持适宜理论燃烧温度,某些操作参数变化时确定相应富氧量的表达式:

$$V_0 = \{ (4.18 \times 2340 + q_k) [(0.21 + 0.29\varphi)V + 0.933V(\bar{C}_{ph}t_b - 4.18 \times 2580 \\ \varphi - 0.933(q_k + q'_m)M_0C_M - 0.933T_l\bar{C}_{pc}(1.21 + 0.79\varphi)V - \\ 11.2 \times 933T_l\bar{C}_{pc}H'_{2M}M_0)] \} \div \{ 0.933\bar{C}_{pc}(a - 0.21)T_l - \\ (4.18 \times 2340 + q_k)(a - 0.21) \} \quad (1)$$

式中 q_k ——焦炭碳素进入风口区带入的物理热, kJ/kg;

q'_m ——煤粉碳素的分解耗热, kJ/kg;

\bar{C}_{ph} ——热风温度时鼓风平均热容, kJ/(m³·℃);

\bar{C}_{pc} ——理论燃烧温度时炉缸煤气平均热容, kJ/(m³·℃);

t_b ——热风温度, ℃;

φ ——鼓风湿度, m³/m³;

V ——小时鼓风量, m³/h;

V_0 ——小时富氧量, m³/h;

a ——氧气纯度, %;

M_0 ——小时煤量, t/h;

H'_{2M} ——煤粉中总的含氢量, %;

C_M ——煤粉中的碳含量, %。

根据式(1), 当高炉喷吹煤粉一定时 q'_m 、 H'_{2M} 、 C_M 为常数, 而 \bar{C}_{ph} 、 \bar{C}_{pc} 与 V_0 有关, 可以先分别假定 t_b 、 T_l 温度下 \bar{C}_{ph} 、 \bar{C}_{pc} 的值, 经循环逼近, 最终求得 V_0 的值。则富氧率为

$$f_0 = (a - 0.21) \frac{\bar{V}_0}{\bar{V}} \quad (2)$$

此富氧率即为在一定的鼓风(V 、 φ 、 t_b)和喷煤(M_0 、 q'_m 、 H'_{2M} 、 C_M)条件下保证高炉适宜理论燃烧温度的富氧率。

3 富氧增益的临界富氧率

为了从富氧增益方面确定高炉适宜富氧率, 我们对高炉富氧喷煤的效益进行以下推导:

(1) 富氧率:

$$f_0 = (a - 0.21) \frac{\bar{V}_0}{\bar{V}} \quad (3)$$

式中 \bar{V}_0 、 \bar{V} ——分别为以天为单位进行计算时, 一天中平均小时富氧量和小时风量。

(2) 吨铁富氧量(m³/t):

$$I_0 = \frac{24\bar{V}_0}{\eta V_{IF}} \quad (4)$$

式中 η ——高炉利用系数, t/(m³·d);

V_{IF} ——高炉容积, m³。

(3) 吨铁鼓风量(m³/t):

$$I_i = \frac{24\bar{V}}{\eta V_{\text{IF}}} \quad (5)$$

(4) 吨铁喷煤量(煤比, kg/t):

$$M = \frac{1000M_{\text{day}}}{\eta V_{\text{IF}}} = \frac{24 \times 1000 \bar{M}_0}{\eta V_{\text{IF}}} \quad (6)$$

式中 M_{day} ——以天为单位计算时的当天煤量, t;

\bar{M}_0 ——平均小时煤量, t/h。

(5) 吨铁喷煤费用:

$$P'_M = \frac{M}{1000} \times P_M \quad (7)$$

式中 P_M ——入炉煤粉价格, 元/t。

(6) 吨铁氧气费用(元/m³):

$$P'_{O_2} = \frac{24\bar{V}_0}{\eta V_{\text{IF}}} P_{O_2} = \frac{24f_0\bar{V}}{(a-0.21)\eta V_{\text{IF}}} P_{O_2} \quad (8)$$

式中 P_{O_2} ——高炉富氧气体价格, 元/m³。

(7) 鼓风的影响 P'_i : 对固定风量操作, $P'_i = 0$ 。

(8) 吨铁以煤代焦增益(元/t):

$$I'_M = \frac{M}{1000} R P_K \quad (9)$$

式中 R ——煤焦置换比;

P_K ——焦炭价格, 元/t。

(9) 增产效益(元):

$$P'_Q = \frac{\eta V_{\text{IF}} - \eta^0 V_{\text{IF}}}{\eta V_{\text{IF}}} \times P_{\text{PI}} \quad (10)$$

式中 η^0 ——不富氧时高炉利用系数, t/(m³·d);

P_{PI} ——吨铁利润, 元/t。

(10) 吨铁效益(元/t):

$$B_{Fe} = I'_M + P'_Q + P'_i - P'_M - P'_{O_2}$$

对于固定风量操作:

$$B_{Fe} = \frac{M}{1000} R P_K - \frac{\eta V_{\text{IF}} - \eta^0 V_{\text{IF}}}{\eta V_{\text{IF}}} P_{\text{PI}} - \frac{M}{1000} P_M - \frac{24f_0\bar{V}}{(a-0.21)\eta V_{\text{IF}}} P_{O_2} \quad (11)$$

4 讨论

为实现高炉富氧喷煤后创造效益的目标, 对式(11)进行讨论:

(1) 基准增益及基准增益下的煤焦临界置换比。在式(11)中, 令 $f_0 = 0$, 可得:

$$B_{Fe}^0 = \frac{M^0}{1000} (R^0 P_K - P_M) \quad (12)$$

式中 M^0 , R^0 ——分别为不富氧时相应操作条件下的煤比和置换比;

B_{Fe}^0 ——不富氧时吨铁增益值, 可称之为基准增益。

高炉在不富氧时, 为使 $B_{Fe}^0 > 0$, 则 $R^0 > P_M/P_K$ 。可见, 不富氧时, 高炉增益的煤焦临界

置换比取决于入炉煤粉和焦炭价格之比。当煤焦置换比低于此临界值时,高炉喷煤将发生亏本。某厂焦炭价格为 495 元/t,所喷吹的无烟煤价格为 265 元/t,其制粉和喷吹费用按 65 元/t 计算,则基准增益下的煤焦临界置换比为 0.67。

(2) 临界富氧率。式(11)中,令 $B_{Fe}=0, P'_Q=0$, 可得:

$$f_0 = \frac{(a-0.21)\eta V_{Fe} M(RP_K - P_M)}{24000\bar{V}P_{O_2}} \quad (13)$$

此富氧率即为煤比 M 、置换比 R 时相应操作条件下的高炉富氧增益的临界富氧率。如果以此临界富氧率富氧,随富氧率的增加高炉生产效益将出现负增长的情况。可以发现,降低氧气价格可以提高增益临界富氧率,也就是说,较低的氧气价格将给高炉提供较大的富氧空间。另外,如果富氧能提高煤焦置换比以及较大的煤焦差价也利于提高临界富氧率。表 1 为某厂 350m³ 高炉,利用系数为 3.5t/(m³·d),平均风量为 54000m³/h,煤焦置换比取 0.9,氧气纯度为 99%,一定氧气价格下不同煤比所对应的临界富氧率。从表 1 可以看出,氧气价格一定程度上限制了高炉富氧率。式(11)也可以用来确定一定富氧情况下的临界煤比。

表 1 一定氧气价格下不同煤比所对应的临界富氧率

煤比/kg·t ⁻¹		80	100	120	150
临界富氧率/%	氧气价格 0.8 元/m ³	0.9	1.1	1.3	1.6
	氧气价格 0.5 元/m ³	1.4	1.7	2.0	2.6

(3) 临界富氧气体价格。富氧气体有一最高限价,当富氧气体的实际价格高于此最高限价时,高炉富氧效益为负值,故可称之为临界富氧气体价格。临界富氧气体价格可按下式计算(固定风量操作时,元/m³):

$$P_{O_2 \max} = \frac{I'_M + P'_Q - P'_M - B_{Fe}^0}{I_0} \quad (14)$$

即:

$$P_{O_2 \max} = \frac{(a-0.21)(MRP_K - MP_M + P_{Fe})\eta V_{Fe}}{24000\bar{V}f_0} + \frac{(a-0.21)(\eta M^0 R^0 P_K - \eta^0 P_{Fe})V_{Fe}}{24000\bar{V}f_0} \quad (15)$$

生产高炉可以采取同样炉料结构下固定矿批,在同样鼓风湿度、风量和风温水平下调节焦批,分别在富氧和不富氧的情况下,控制相近炉温和煤比的办法,求出相应情况下方程右侧各参数,确定临界富氧气体价格,以便从富氧增益角度确定是否富氧。如果富氧有效益,再进一步确定增益临界富氧率。

(4) 应该指出,本文还忽略了富氧影响煤焦置换比因而影响了以煤代焦的效益,和富氧增产效益之间的内在联系,也没有考虑富氧富化煤气等方面的效益,因此,是基于我国目前大部分高炉实际的富氧创造效益的粗略计算,不适用于全氧高炉。

5 结论

通过上述分析可得出以下结论:

(1) 高炉富氧要从工艺和经济效益两个方面综合考虑。既要服从工艺需求,又要使富

氧效益最大化。生产高炉可以利用日常操作调剂参数,方便地确定高炉维持适宜理论燃烧温度的富氧率。

(2) 喷吹煤粉是当今钢铁企业实现低成本、高效益、清洁生产的发展方向。随喷煤量增加,富氧成为保证煤粉的燃烧率、置换比,提高高炉风口前理论燃烧温度乃至增加产量的有效手段。但对大多数国内钢铁企业来说,由于氧气价格偏高,要特别注意比较基准增益和富氧增益,当富氧增益小于基准增益或随富氧率提高富氧增益值较小时,在风口前理论燃烧温度能够满足高炉正常生产的情况下,应该控制富氧率在适宜的范围。

(3) 降低氧气价格和提煤焦置换比,可以提高增益临界富氧率。如果氧气成本较高,在一定富氧率范围内,随富氧率增加高炉生产效益将出现负增长。

(4) 可以设置一定的生产条件,在不影响正常生产的情况下,确定相应高炉富氧增益的最高富氧气体价格,为使高炉更好地创益生产提供参考。

参 考 文 献

- 1 张建良,等. 高炉高富氧大量喷吹煤粉的理论分析. 钢铁,1992,(10):12~13
- 2 曹亚平. 高炉富氧的供应与节能. 包头钢铁学院学报,1999,(6):121~124
- 3 金国范. 高炉采用富氧大喷煤时的经济氧气浓度. 上海金属,1995,(11):34~38
- 4 刘姿,等. 钢铁企业氧气合理利用支持系统的开发研究. 冶金能源,1998,(11):6~11
- 5 赫英伦. 中小高炉 PSA 富氧喷煤的技术经济浅析. 冶金能源,1997,(11):20~24
- 6 那树人. 炼铁工艺计算. 北京:冶金工业出版社,1999:144

首钢高炉渣黏度实验室研究

郭汉杰¹ 孟宪民¹ 陆旭忠² 张卫东^{1,2} 张 梅¹ 王习东¹

(1 北京科技大学 2 首钢公司炼铁厂)

摘 要:不同 Al_2O_3 和 MgO 含量及碱度的变化对首钢高炉渣黏度的影响进行了实验测定和分析研究。研究表明,炉渣 Al_2O_3 含量控制在 18%,配加适量的 MgO (10%~12%),碱度保持在 1.1~1.2 之间,在 1500℃ 以上的高温区域,炉渣仍能保持正常的流动性。

关键词:高炉炉渣 黏度 实验室研究

LABORATORY STUDY ON BF SLAG VISCOSITY IN SLAG AND CAPITAL IRON AND STEEL CORP.

Guo Hanjie¹ Meng Xianmin¹ Lu Xuzhong² Zhang Weidong^{1,2}
Zhang Mei¹ Wang Xidong¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Ironmaking Plant of Shougang Corp.)

Abstract: Laboratory measurements and analysis have been carried out on the viscosity of BF slag with different content of Al_2O_3 , MgO and Basicity in Capital Iron and Steel Corp. The result indicates that the BF slag shows excellent fluidity under high temperature when the content of Al_2O_3 below 18%, MgO between 10%-12% and the Basicity between 1.1-1.2.

Keywords: blast furnace slag flowability laboratory study

1 引言

高炉顺行与炉渣的黏度密切相关。随着高炉冶炼原、燃料的变化,尤其是大量使用高 Al_2O_3 含量的进口铁矿石,炉渣的流动性已成为影响高炉顺行的主要因素。同时,随着对生铁质量要求的进一步提高,高炉生产对炉渣的黏度相应地提出了更高的要求,即炉渣要有适宜的黏度或流动性。炉渣的黏度受诸多因素的影响,其中主要的因素是炉渣温度和炉渣的化学成分。在高炉生产条件下,炉温相对稳定时,炉渣黏度主要受其成分的影响。不同矿种成分变化较大,大多数澳矿、印度矿中 Al_2O_3 、 SiO_2 含量较高,直接影响高炉作业和炉况顺行,尤其矿石中 Al_2O_3 含量较高将影响炉渣的流动性能,对冶炼过程和排渣作业有较大影响。随着首钢高炉对进口矿的用量逐年增加,使得高炉渣中 Al_2O_3 含量不断上升。本文针对首钢高炉渣的特点,配制系列人工合成渣样进行实验研究并进行分析。

2 实验方案

2.1 实验装置

采用东北大学生产的 RTW-04 型熔体物性综合测定仪进行炉渣黏度测定。加热用高

温炉为硅化钼炉, PtRh30-PtRh6 热电偶测温, 炉管为 $\phi 65\text{mm} \times \phi 55\text{mm} \times 700\text{mm}$ 的高铝管, 盛渣料的石墨坩埚的尺寸为: $\phi 52\text{mm} \times \phi 40\text{mm} \times 80\text{mm}$, 炉内为还原性气氛。主要设备参数为: 高温炉区间: 约 1600°C ; 恒温区长度: $>50\text{mm}$ 。测温电偶与温度变送器精度: $\pm 0.5\%$; 控温方式: 由 A/D 板输入、输出; 熔体物性测定仪精度: $\pm 0.0001\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。试验方法采用旋转柱体法, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速度从 1550°C 开始降温测量炉渣的黏度值, 一直到黏度值达 $3\text{Pa} \cdot \text{s}$ 左右结束。

2.2 实验设计

根据首钢高炉条件, 确定合成渣组分的配比, 用分析纯化学试剂配制合成渣, 配制了变 Al_2O_3 系列、变碱度系列和变 MgO 系列共 49 个合成渣样。

2.3 实验方法

用分析纯化学试剂配制好合成渣后, 将配好的 150g 渣样装入石墨坩埚, 坩埚盛炉渣部分要保证位于炉子的恒温带内, 由计算机按控温参数值自动升温, 当炉温升至 400°C 时开始从炉子的下部通入氮气保护。试验时, 先把炉渣升温至 1550°C , 恒温 30min 后, 当温度开始下降时进行炉渣黏度测试。在各实验中, 各渣样重复两次, 以检验数据的重现性。

3 实验结果及分析

对所配制的 49 种合成渣进行了黏度测试, 测试结果如表 1 所示。

表 1 黏度测试实验结果 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)

实验号	1530℃ 黏度	1500℃ 黏度	1450℃ 黏度	1400℃ 黏度	实验号	1530℃ 黏度	1500℃ 黏度	1450℃ 黏度	1400℃ 黏度	实验号	1530℃ 黏度	1500℃ 黏度	1450℃ 黏度	1400℃ 黏度
1	0.267	0.360	0.562	0.850	18	0.248	0.298	0.435	0.674	35	0.230	0.250	0.382	0.639
2	0.269	0.360	0.564	0.850	19	0.244	0.272	0.410	0.646	36	0.325	0.368	0.468	0.682
3	0.145	0.174	0.248	0.363	20	0.327	0.383	0.472	0.509	37	0.217	0.245	0.319	0.495
4	0.258	0.294	0.393	0.571	21	0.520	0.603	0.853	1.263	38	0.192	0.237	0.296	0.413
5	0.348	0.388	0.503	0.718	22	0.362	0.422	0.534	0.734	39	0.230	0.331	0.451	0.632
6	0.066	0.081	0.145	0.241	23	0.248	0.294	0.350	0.500	40	0.325	0.388	0.613	0.891
7	0.300	0.355	0.512	0.775	24	0.210	0.246	0.361	0.564	41	0.392	0.481	0.602	0.866
8	0.372	0.467	0.677	0.750	25	0.198	0.238	0.350	0.534	42	0.394	0.483	0.620	0.872
9	0.287	0.344	0.481	0.715	26	0.410	0.458	0.633	0.849	43	0.193	0.238	0.330	0.534
10	0.282	0.317	0.432	0.653	27	0.275	0.321	0.441	0.655	44	0.477	0.528	0.733	0.999
11	0.226	0.272	0.401	0.625	28	0.204	0.250	0.383	0.598	45	0.296	0.331	0.415	0.639
12	0.335	0.378	0.506	0.764	29	0.233	0.271	0.405	0.566	46	0.364	0.401	0.547	0.808
13	0.245	0.285	0.390	0.577	30	0.195	0.267	0.375	0.526	47	0.353	0.518	0.681	0.877
14	0.231	0.275	0.387	0.554	31	0.370	0.406	0.540	0.811	48	0.216	0.230	0.362	0.485
15	0.230	0.280	0.373	0.530	32	0.325	0.383	0.463	0.562	49	0.249	0.292	0.350	0.500
16	0.543	0.639	0.933	1.427	33	0.277	0.310	0.393	0.547					
17	0.409	0.463	0.684	1.033	34	0.275	0.292	0.395	0.619					

3.1 Al_2O_3 对炉渣粘度的影响

众所周知, Al_2O_3 是高熔点酸性脉石, Al_2O_3 含量增加, 渣量增加。三元 ($\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$) 相图表明, 在碱度 (CaO/SiO_2) 为 1.2~0.8 范围内, Al_2O_3 由 0 升至 15%, 渣熔点是下降的^[1]。但是炉渣粘度不仅受其熔化温度的影响, 而且主要受熔渣结构、组成的影响。实验表明(图 1~图 4), 首钢高炉渣中 Al_2O_3 含量增加, 导致炉渣粘度明显上升。因为炉渣中 Al_2O_3 含量提高后, 炉渣中 $(\text{AlO}_4)^{5-}$ 离子团数量有所增加, 同时炉渣中高熔点的复杂化合物也容易形成, 炉渣的内部结构也呈现复杂化倾向, 从而使炉渣的粘度提高^[2]。

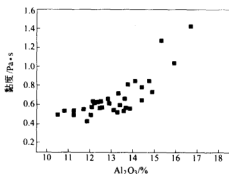


图 1 1400℃时炉渣粘度与 Al_2O_3 含量的关系

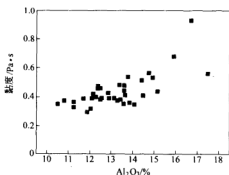


图 2 1450℃时炉渣粘度与 Al_2O_3 含量的关系

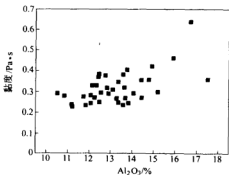


图 3 1500℃时炉渣粘度与 Al_2O_3 含量的关系

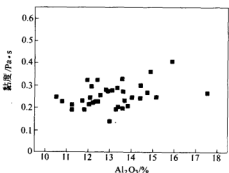


图 4 1530℃时炉渣粘度与 Al_2O_3 含量的关系

图 1 表明, 炉渣在 1400℃时, 炉渣 Al_2O_3 含量在 10%~14% 范围内变化, 对炉渣粘度影响不大。但渣中 Al_2O_3 达到 14% 以后, 再增加 Al_2O_3 量, 渣粘度明显增加。特别是当渣中 Al_2O_3 含量超过 16% 以后, 炉渣粘度大于 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$, 基本不符合高炉冶炼对炉渣粘度的要求。当渣温升至 1450℃时, 炉渣粘度随渣中 Al_2O_3 含量的增加而升高的趋势放缓(见图 2)。在此温度下, 只要炉渣 Al_2O_3 含量低于 16.5%, 粘度值则低于 $0.8\text{Pa}\cdot\text{s}$, 较好的符合高炉冶炼的要求。炉温升至 1500℃以上, 即使 Al_2O_3 含量达到 18%, 仍可获得较低的炉渣粘度(见图 3 和图 4)。可见, 随渣中 Al_2O_3 含量的增加, 只要控制较高炉温(如 1500℃), 不会引起炉况不顺和渣铁难流。

Al_2O_3 含量达到 18% 时,在 1500℃ 以上的高温区域,炉渣仍能保持正常的流动,适合炉缸温度充沛的高炉使用。因此,建议使用 Al_2O_3 含量达到 18% 及以上的炉渣进行冶炼时,要保持炉缸有足够的热储备,以免炉温波动导致炉渣冻结。

3.2 碱度对炉渣黏度的影响

从传统意义上讲,炉渣碱度对其黏度有显著性影响。但在使用高 Al_2O_3 渣进行高炉冶炼时,温度过低(低于 1400℃)将导致炉渣黏度急剧升高,从而导致高炉冶炼难以顺行,甚至招致炉渣冻结。温度为 1400℃ 时,炉渣二元碱度不宜过低,应大于 1.10(见图 5)。这时炉渣的黏度基本在 $0.8\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,炉渣有较好的流动性。

高炉正常生产时炉温一般都在 1450℃ 以上,炉渣黏度在 $0.3\sim 0.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 范围内^[3]。如图 6~图 8 所示,为保证使用高 Al_2O_3 渣进行高炉冶炼时高炉的顺行,炉渣的碱度应控制在 1.1~1.2 之间,即碱度在 1.1~1.2 之间,温度在 1450℃ 以上时,能保证炉渣黏度在 $0.3\sim 0.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的范围内。

从图 5~图 8 可以看出,在本实验条件下,当二元碱度低于 1.15 时,炉渣的黏度随着碱度的增加而降低,当碱度为 1.15 时,炉渣黏度降到最低点,当炉渣碱度大于 1.15 时,其黏度随着碱度的增加而升高。

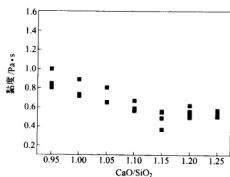


图 5 1400℃ 时炉渣碱度和黏度的关系

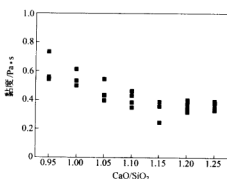


图 6 1450℃ 时炉渣碱度和黏度的关系

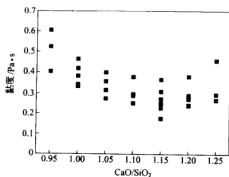


图 7 1500℃ 时炉渣碱度和黏度的关系

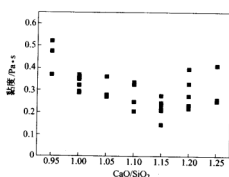


图 8 1530℃ 时炉渣碱度和黏度的关系

3.3 MgO 对炉渣黏度的影响

随着炉渣中 MgO 含量的增加($<12\%$),炉渣的黏度下降,流动性得以改善。这是因为增加炉渣中 MgO 含量的比率,可以带入较多的 O^{2-} 离子,因而减少了 Al—O 阴离子团的聚合度,破坏了它们的网状结构,形成简单的单、双四面体结构;同时还能与 Al_2O_3 生成一系列低熔点物质,进而改善了炉渣的流动性^[4]。

高炉正常生产时炉温一般都在 1450°C 以上,在此条件下,为保证炉渣在正常冶炼条件下有较好的流动性($0.3\sim 0.5\text{Pa}\cdot\text{s}$),MgO 含量应控制在 $10\%\sim 12\%$ 之间(见图 9 和图 10)。

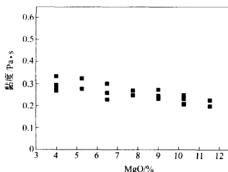


图 9 1530℃时炉渣 MgO 含量与黏度的关系

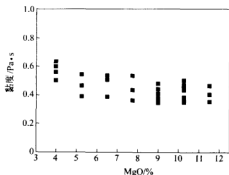


图 10 1450℃时炉渣 MgO 含量与黏度的关系

4 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 在本实验条件下,首钢炉渣 Al_2O_3 含量即使达到 18% ,只要控制炉温在 1500°C 以上,仍可获得较低的炉渣黏度($0.3\sim 0.5\text{Pa}\cdot\text{s}$),不会引起炉况不顺和渣铁难流。

(2) 炉温 1450°C 以上时,碱度对炉渣碱度的影响并不特别明显。为保证使用高 Al_2O_3 渣进行高炉冶炼时高炉的顺行,炉渣的碱度应控制在 $1.1\sim 1.2$ 之间。

(3) 为保证炉渣在正常冶炼条件下有较好的流动性,MgO 含量应控制在 $10\%\sim 12\%$ 之间。

参考文献

- 施月循,刘宏娟.高炉增加高铝铁矿冶炼的可行性探讨.上海金属,2001,23(1):7~10
- 高爱民.石钢高炉渣的黏度特性.钢铁研究,2002,127(4):8~9
- 岑明进,等.武钢高炉渣性能研究.武钢技术,1999,37(6):11~15
- 何环宇,王庆祥,曾小宁.MgO 含量对高炉渣黏度影响的实验研究.武汉科技大学学报(自然科学版),2002,25(4):378

高 Al_2O_3 含量高炉炉渣的流动性能研究

张宗旺 周 卫 赵晓骏 冯根生 杨宪礼 曾凡辉

(北京科技大学)

(济南钢铁集团总公司)

摘 要:过高的 Al_2O_3 含量恶化了炉渣的性能,尤其是炉渣的流动性能,给高炉正常冶炼带来一系列的不良影响。本文通过实验室配渣试验,对高铝炉渣流动性能进行了一系列的测试研究,目的是找到适合于高炉冶炼条件的最佳炉渣成分。

关键词: Al_2O_3 黏度 流动性

THE FLUIDITY STUDY OF BF SLAG WITH HIGHER Al_2O_3 CONTENT

Zhang Zongwang Zhou Wei Zhao Xiaojun Feng Gensheng

(University of Science and Technology Beijing)

Yang Xianli Zeng Fanhui

(Jinan Iron and Steel Group Corp.)

Abstract: The very high Al_2O_3 content may make the BF slag character worsen, especially its fluidity, and operation of normal BF, will also be influenced. In this case, a series of research to the slag fluidity is carried out in the lab., in order to find the best content of slag for BF operation.

Keywords: Al_2O_3 viscosity fluidity

1 引言

目前,随着高炉精料技术的发展,炉料结构日趋优化,入炉品位明显提高,渣量水平显著降低,高炉炉渣化学组成发生了明显的变化,其中 Al_2O_3 含量较大幅度的升高最为突出,尤其是烧结配料时澳矿、印度矿等使用比例的上升,国内有些高炉炉渣中 Al_2O_3 含量已经超过了传统意义上的炉渣 Al_2O_3 含量界限(15.0%),而在焦炭、煤粉灰分含量不稳定的情况下,有时渣中 Al_2O_3 含量甚至达到 17.0% 以上的水平,给高炉顺行和渣铁分离等带来较严重的不良后果。如何根据高炉容积的大小、冶炼条件的变化,适当调整炉渣成分,减缓甚或消除 Al_2O_3 含量升高带来的不良影响,改善炉渣性能,保证高炉顺行,是今后几年高炉生产亟待解决的普遍问题。

参考国内外研究炉渣性能的方案^[1~4],在研究高炉炉渣时,一般是通过调整占炉渣总组成 95.00% 以上的 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 MgO 四个主要组元的含量,研究炉渣各项性能的变化规律,从中找到具有优良性能的炉渣成分方案。其方法有两种:一是以生产炉渣为基样来调整上述四个组元的含量,二是按预定的上述四个组元的成分方案,使用化学试剂配制只含有此四种组元的高炉炉渣。前者受生产渣样中其他成分的一定影响,而在调整成分时这些非主要成分很难保持在同一的水平,对试验结果会产生一定的干扰。因此,在本研究中采用

后一种方法,即只考虑上述四种组元,以炉渣二元碱度、 Al_2O_3 和 MgO 为考察因素,以使试验结果具有更好的可比性。

2 实验原理及方法

在完全熔融状态下,炉渣黏度随温度的变化规律符合 Arrhenius 关系式:

$$\eta = A \exp(E_q/RT) \quad (1)$$

式中 A ——系数;

E_q ——黏滞活化能, kJ/mol ;

R ——气体常数, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

T ——温度, K 。

本实验采用旋转柱体法进行液态炉渣黏度的测试。对于中间存在液态炉渣的两个非接触柱体,当外力使内柱体(侧头)均匀转动时,在两柱体之间径向距离上便产生了速度梯度,因而导致液体中内摩擦力的发生。若想保持外柱体(盛放炉渣的坩埚)静止不动,必须由外界施加一个大小相反的力矩,当液体为层流流动时,该黏滞力矩可以表示为:

$$M = \frac{4\pi\eta h\omega}{\frac{1}{r^2} - \frac{1}{R^2}} \quad (2)$$

式中 r, R ——分别为圆周内外直径, m ;

h ——内柱体浸入液体之深度, m ;

ω ——转动柱体的角速度, rad/s ;

η ——液体黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

在已知内柱体扭矩和角速度的条件下,就可通过下式计算出熔渣的黏度:

$$\eta = \frac{M\left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{R^2}\right)}{4\pi h\omega} \quad (3)$$

当 r, R, h, ω 一定时,式(2)和式(3)可以写成 $\eta = KM$ 。

本实验采用的是熔体黏度专用测定装置,由扭矩传感器输出测杆的扭矩和角速度,计算机采集后按式(3)计算出液态炉渣的黏度值。

3 实验方案

为了探讨高铝炉渣的性能变化规律,炉渣流动性能试验方案设计为以炉渣二元碱度、 Al_2O_3 和 MgO 含量为考察因素。各因素的含量水平选择如下:

碱 度	1.05, 1.10, 1.20
Al_2O_3 含量	15.5%, 16.5%, 17.5%
MgO 含量	6.0%, 8.0%, 10.0%, 12.0%

本实验是采用单因素试验的方法,在固定炉渣二元碱度的条件下,分别变化 Al_2O_3 和 MgO 含量,测定不同温度水平下的液态炉渣黏度,并比较不同温度下的炉渣黏度数值的大小,以及炉渣的熔化性温度。以求发现炉渣 MgO 含量对各种碱度和 Al_2O_3 含量的高炉炉

渣流动性能的影响规律。

4 试验结果及分析

4.1 1.05 碱度下, Al_2O_3 和 MgO 含量对炉渣流动性能的影响

图 1~图 3 示出了三种 Al_2O_3 含量水平下, MgO 含量对不同温度下炉渣黏度的影响。由上述图中可以看出, 在相同条件下, 增大 MgO 含量均能降低炉渣的黏度, 炉温较低时降低幅度较大, 而高温下降低幅度较小。因此, 从降低炉渣黏度而改善炉内渣铁反应动力学条件的角度考虑, 提高 MgO 含量是有效的。

与 MgO 含量作用相反的是, 随着渣中 Al_2O_3 含量的提高, 炉渣黏度值有所增加, 而在 Al_2O_3 含量高于 16.5% 以后, Al_2O_3 含量的变化对炉渣黏度值的影响变缓。仅就降低炉渣黏度数值来看, 在试验范围内提高 MgO 含量同降低渣中 Al_2O_3 含量的效果相近。

图 4 为碱度 1.05 时各种试验炉渣的熔化性温度。从中可以看出, 当 Al_2O_3 含量较低时, 炉渣的熔化性温度随着 MgO 含量的增大而升高, 而当 Al_2O_3 含量较高时, 炉渣的熔化性温度随着 MgO 含量的增大先升高后降低, 并在 10.0% 左右达到最高值。因此, 在高氧化铝条件下, 为了改善高炉终渣的流动性能, 对于炉温较低的中小高炉, 渣中的 MgO 含量

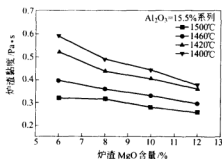


图 1 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15.5\%$ MgO 含量对炉渣黏度的影响

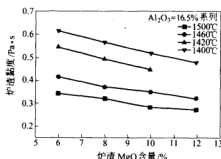


图 2 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 16.5\%$ MgO 含量对炉渣黏度的影响

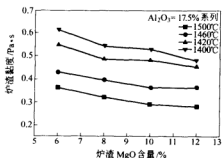


图 3 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 17.5\%$ MgO 含量对炉渣黏度的影响

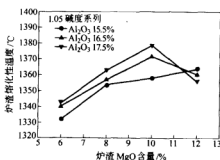


图 4 MgO 含量对 1.05 碱度系列炉渣熔化性温度的影响

应避开 10.0% 的含量节点区域,而对于炉温较高的大型高炉, MgO 含量则可选用较低的数值。

另外,从温度和 MgO 对降低炉渣黏度值的效果来看,提高炉温的影响远大于增加 MgO 含量的作用,尤其是在高铝的情况下。

4.2 1.10 碱度下, Al_2O_3 和 MgO 含量对炉渣流动性能的影响

图 5~图 7 为在不同温度下,渣中不同 MgO 含量对各 Al_2O_3 含量水平炉渣黏度的影响。¹⁾与 1.05 碱度的炉渣比较可以看出,在其他条件相同时,1.10 碱度炉渣的黏度数值较 1.05 碱度的略低外,其变化趋势非常相似,并在较高 Al_2O_3 含量时增加 MgO 含量对降低炉渣黏度效果较好。

从炉渣的熔化性温度变化情况(图 8)来看,1.10 碱度炉渣的熔化性温度要高于 1.05 碱度的炉渣,只有 Al_2O_3 含量为 17.5% 时才会出现炉渣熔化性温度随 MgO 含量的提高先升高再降低的规律,且最高熔化性温度对应的 MgO 含量也降低到了 8.0% 左右;其他两个 Al_2O_3 含量水平的炉渣的熔化性温度均随 MgO 含量的增加而升高。这就造成了两方面的情况,即在 Al_2O_3 含量比较高的情况下,在 MgO 含量为 8.0% 的基础上继续提高渣中 MgO 含量,不但可以降低炉渣的黏度数值,而且可以改善炉渣的熔化性能,有利于稳定高炉操作;

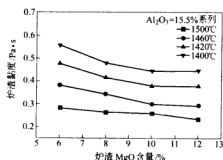


图 5 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15.5\%$ MgO 含量对炉渣黏度的影响

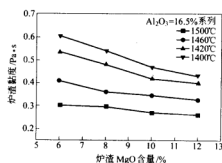


图 6 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 16.5\%$ MgO 含量对炉渣黏度的影响

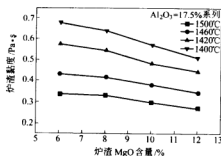


图 7 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 17.5\%$ MgO 含量对炉渣黏度的影响

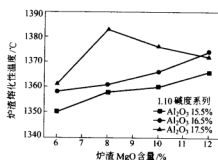


图 8 MgO 含量对 1.10 碱度系列炉渣熔化性温度的影响

另外,在炉渣 Al_2O_3 含量为 15.5%~16.5% 的范围内,尽管增加渣中 MgO 含量可以在一定程度上降低炉渣的黏度数值,同时也会带来炉渣熔化性温度升高的问题,而由于 MgO 含量的变化对炉渣熔化性温度的影响效果比较缓慢,在追求渣铁反应效率和脱硫效果的目标下,提高炉渣的 MgO 含量是可取的。

另外,从上述图中可以看出,与碱度为 1.05 的炉渣相似,为了改善炉渣的流动性,提高炉温比增加渣中 MgO 含量效果要好。

4.3 1.20 碱度下, Al_2O_3 和 MgO 含量对炉渣流动性能的影响

图 9~图 11 为在不同温度下,渣中不同 MgO 含量对各 Al_2O_3 含量水平炉渣黏度的影响。由图中可以分析出,1.20 碱度炉渣的黏度变化规律与上述两种碱度的相似,即:提高 Al_2O_3 含量炉渣的黏度值上升,而增加渣中 MgO 含量会降低炉渣的黏度。而在图 12 所示的熔化性温度变化情况示意图中,各 Al_2O_3 含量水平炉渣的熔化性温度均随着渣中 MgO 含量的增加,呈现先升高后降低的规律,其最高熔化性温度对应的 MgO 含量为 8.0% 左右。并且在 Al_2O_3 含量 15.5% 和 16.5% 两个含量水平时, MgO 含量对熔化性温度的影响不明显。

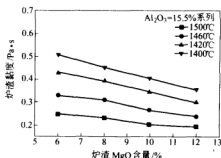


图 9 $\text{Al}_2\text{O}_3=15.5\%$ MgO 含量对炉渣黏度的影响

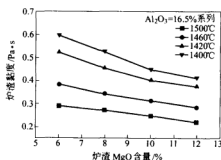


图 10 $\text{Al}_2\text{O}_3=16.5\%$ MgO 含量对炉渣黏度的影响

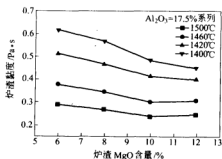


图 11 $\text{Al}_2\text{O}_3=17.5\%$ MgO 含量对炉渣黏度的影响

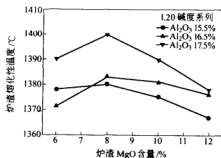


图 12 MgO 含量对 1.20 碱度系列炉渣熔化性温度的影响

由此看见,对于碱度为 1.20 的炉渣,在 Al_2O_3 含量低于 16.5% 的情况下,炉渣的熔化

性温度主要受碱度的影响,增加渣中 MgO 含量只会降低炉渣黏度方面有一定的效果,而由于这种碱度水平炉渣的黏度较低,因此,依靠提高 MgO 含量来改善炉渣流动性能的方法是不可取的,反而会加大渣量,增加高炉操作的难度。而只有在较高的 Al_2O_3 含量条件下,并保证较高的 MgO 含量(高于 10.0%)时,炉渣的熔化性温度才会得到有效的降低。

4.4 三种碱度下炉渣流动性能试验结果综合分析

比较上述结果可以看出:在试验所涉及的成分范围内,在影响炉渣黏度方面,炉温和二元碱度是主要影响因素,其次为炉渣 Al_2O_3 含量和 MgO 含量。提高炉温和提高炉渣二元碱度均能有效降低炉渣的黏度数值,并以炉温的升高效果最好;而降低 Al_2O_3 含量和增加 MgO 含量也会产生一定的效果。

在炉渣的熔化性温度方面,碱度和炉渣 Al_2O_3 含量是主要的影响因素,表现为较好的正比关系;并在高铝条件下,后者的影响有大于前者的趋势。在试验范围内,一般表现为随 MgO 含量的增加,炉渣熔化性温度先升高后降低的趋势,其熔化性温度最高点对应的 MgO 含量由 1.05 时的 10.0% 变化为 1.20 碱度下的 8.0% 左右。而且在较低 Al_2O_3 含量下, MgO 含量对熔化性温度的影响不明显,只有在高铝条件下,才会对熔化性温度产生一定的作用。

5 结论

通过以上试验和对比分析,可以得出如下结论:

- (1) 适当高的炉温是保证炉渣具有良好流动性的关键因素;
- (2) 炉渣二元碱度或 Al_2O_3 含量的升高,均能显著提高炉渣的熔化性温度;
- (3) 对于炉温偏低或稳定性差的中小高炉,在尽可能降低炉渣 Al_2O_3 含量的同时,应采用较低的炉渣二元碱度方案,渣中 MgO 含量宜取 8.0% 左右或更低的数值;而在 Al_2O_3 含量过高的情况下, MgO 含量不宜低于 10.0%;
- (4) 对于炉温较高的大型高炉,在 Al_2O_3 含量低于 16.5% 的条件下,为改善炉渣流动性,应以调整炉渣碱度为主,调整 MgO 含量为辅;而当炉渣 Al_2O_3 含量过高时,则应以增加 MgO 含量为主要调节手段,并在较高碱度下,适宜的 MgO 含量为 $\geq 10.0\%$ 。

参考文献

- 1 郭兴忠,李劲明. 中钛型高炉渣的冶金性能. 钢铁钒钛, 2000, 21(1)
- 2 田青,施月循. 高 Al_2O_3 渣脱硫能力的研究. 炼铁, 1998, 17(4)
- 3 Tang Xin, Xu Chushao. Sulphur distribution between $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ slag and carbon-saturated iron at 1773K. ISIJ International, 1995, (4); 367
- 4 安为洁,胡宾生. 马钢 2500 m^3 高炉炉渣的冶金性能. 华东冶金学院学报, 1998, 15(1)

高炉风口图像分析处理与特征提取

贾 谔 高征铠

(北京科技大学)

摘 要:本文主要介绍了高炉风口图像的分析处理与特征提取方法,通过数字图像处理方法对风口回旋区红外图像进行处理,从红外图像中提取对高炉操作有用的特征信息。在生产实践中,利用这些特征信息监测高炉炉况,实现对高炉生产操作的指导。

关键词:高炉 风口回旋区 图像处理 特征提取

ANALYSIS PROCESSING AND FEATURE EXTRACTION OF BF TUYERE IMAGES

Jia Su Gao Zhengkai

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The methods of analysis processing and feature extraction of the blast furnace tuyere images are mainly introduced in this paper. Infrared images of the tuyere raceway are processed by digital image processing methods and the feature information available to BF operation is extracted from infrared images. In practical production, the feature information can be used to monitor BF condition to guide operation of BF production.

Keywords: blast furnace tuyere raceway image processing feature extraction

1 引言

高炉风口回旋区对整个高炉的冶炼过程起着极其重要的作用,高炉正常生产过程所需的热量几乎全部来自高炉风口回旋区,它为高炉炉料的下降提供必要条件。在高炉的冶炼过程中,风口是高炉操作者唯一可以直接观测到炉内冶炼情况的地方。高炉操作者可以从这里观测到风口明亮程度、焦炭及其他炉料的运动,从而分析出炉缸热制度,炉料和煤气流的分布等,这些对高炉操作者判断炉况十分重要。在高炉的生产过程中,传统的观测方法是高炉操作者手持蓝色滤光镜片对准高炉风口窥视孔用肉眼进行观测。由于高炉风口个数多,观测孔的视野小,并且观测时距离高炉炉体较近,风口周围粉尘大,风口区环境温度高,所有这些恶劣的环境因素限制了高炉操作者进行连续观测,并且通过观测对炉况的判断只能依靠过去长时间积累的生产经验。高炉操作者通过观察风口还可以及时发现风口损坏。当高炉喷吹煤粉时,高炉操作者通过观测能够掌握喷枪的工作情况以及喷吹量的大小,当喷吹煤粉出现异常时,可以及时对喷枪的工作状态进行调整和对喷吹系统进行维护。

随着现代钢铁工业的飞速发展,传统的风口观测方法已远远不能满足现代高炉高效的生产方式,于是出现了许多关于风口以及风口循环区监测的新技术以满足高炉生产的需要,有风口亮度计监测技术、风口探针技术、激光检测技术、风口堵塞监测技术等^[1,2]。日本钢

管公司研究开发的风口亮度计技术,可以用来分析喷吹煤粉的燃烧情况,推测风口前焦炭的粒度分布问题以及可以检测通过循环区降落的未融化矿石数量。风口探针监测技术是一种非连续监测技术,该技术就是在风口区插入探测器来测量风口前气体温度、压力以及深度,并且可以观测循环区内部的情况。在日本君津厂3号高炉使用前端装有内窥镜的探针可以观测到风口循环区内焦炭的燃烧情况,但是在送风管内插入探针会对送风的质量和风温产生影响,对回旋区造成干扰。风口循环区激光检测技术主要是通过向风口循环区发射激光与接受反射激光来测量风口循环区的深度,该技术的缺点是在高炉喷煤的情况下不能有效地测定风口循环区深度。风口堵塞监测技术是由荷兰霍戈文公司开发的,其原理是在风口的窥视孔上安装光探测器来监测风口是否堵塞,霍戈文公司的高炉使用该装置取得了良好的效果。

由于红外监测技术具有非接触测量与监测的优点,因此利用红外技术对高炉风口回旋区进行监测,并获取风口红外图像对其进行分析,提取红外图像有用的特征信息,可以有效地指导生产实践。

2 高炉风口监测系统

该监测系统硬件主要有红外 CCD 探测器、磁带录像机、图像采集卡、计算机、监视器等组成。磁带录像机用来存储连续的红外图像数据以便今后查询。视频图像采集卡直接插入到计算机主机内,它具有存储图像数据以及实现图像的格式转换等功能。计算机主机主要用来存储、处理、分析红外图像。高炉风口监测系统硬件结构组成如图1所示。

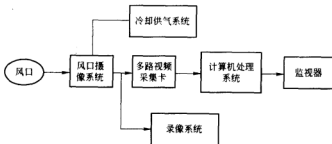


图1 风口监测系统硬件结构图

风口监测系统主要是在高炉风口窥视孔处安装红外 CCD 探测器,红外 CCD 探测器可以高速、连续地摄取风口回旋区的动态图像,及时地将风口红外图像传送给监测计算机做分析处理。视频图像采集卡采集到的图像空间分辨率为 320×240 ,灰度分辨率为 8×256 位。整个监测系统软件是用 Visual C++ 6.0 开发的,图像的特征提取与分析、图像滤波、图像分割以及特征值滤波均由监测系统软件完成。

3 高炉风口图像分析处理与特征提取原理

由风口红外 CCD 探测器采集到的红外热图像可以直接观测到风口区炉料的运动以及喷煤量的变化情况,同时也可以反映出风口回旋区的热状态。由于高炉炉前环境恶劣、灰尘大,风口红外图像数据在生成与传输过程中受到各种随机噪声的干扰和影响,使图像质量下

降,对监测系统的正常运行产生一定的影响,为了抑制噪声和改善图像质量,需要对采集到的红外图像进行图像滤波处理,由于中值滤波算法简单、效果好^[3],可以有效地改善红外图像质量,因此选用中值滤波方法对红外图像进行预处理。

高炉风口红外图像直接有效地反映了高炉回旋区的热状态,由于风口红外图像的像素值与风口回旋区断面的温度值相对应,因此,根据红外图像的像素值可以确定风口回旋区断面的最大温度值和平均温度值。通过对不同时刻的温度特征进行提取,可以用来反映风口回旋区热状态的变化情况。由于采集到的红外图像为灰度图,为了更好地表现回旋区温度场的分布,采用伪彩变换技术对风口数字图像进行彩色增强处理^[4]。风口红外图像经过伪彩变换增强后,利用不同的颜色表示不同的温度形成伪彩图,可以形象地表示出风口断面温度场的分布情况。

现代高炉为了强化冶炼都向各风口内喷入了大量的煤粉,煤粉流股的大小与形状都可以在风口红外图像上显示出来,但只能从直观上给予判断,要更详细地研究煤粉流股的变化情况,需对图像做进一步的处理与特征提取。为了从图像上清楚地表示出煤粉流股的变化,利用二值化图像分割技术对图像进行处理,对图像上的像素阵列做二值变换,各点的像素值为 $f(x, y)$,二值变换公式如下:

$$g(x, y) = \begin{cases} T_{\max} & f(x, y) > f_0 \\ T_{\min} & f(x, y) < f_0 \end{cases}$$

式中 f_0 ——设定的图像像素分割阈值;

$g(x, y)$ ——图像变换后的像素值;

T_{\max} ——设定的最大灰度值;

T_{\min} ——设定的最小灰度值。

为了定量地研究高炉风口内喷煤流股的实时变化情况,对某一时刻的图像提取有用的特征,由于喷煤流股在红外图像上投影面积在不同时刻都会随着喷煤量大小的变化而变化,因此提取面积变化特征来研究喷煤量的脉动变化是可行的。

喷煤流股在红外图像上的投影面积像素值与图像上其他区域的像素值有一定的差别,因此可以用灰度值在一定范围的像素点数来求取投影面积 $S(t)$,并且利用在红外图像上的投影面积的相变化来表征喷煤量的脉动变化。由于喷煤流股在红外图像上的投影面积是一定灰度值范围的面积,由以下公式得到某一时刻 t 的面积:

$$S(t) = \sum_{x=1}^M \sum_{y=1}^N f(x, y)$$

取设定的投影面积值为 S_0 ,该值可以根据实际要求直接取某一时刻投影面积值。因此,喷煤流股的投影面积的变化率为:

$$\delta S(t) = \frac{S(t)}{S_0} \times 100\%$$

通过考察 $\delta S(t)$ 的大小来研究喷煤流股脉动变化的大小,喷煤量越大,喷煤流股在红外图像上的投影面积值越大, $\delta S(t)$ 值也就越大。 $\delta S(t)$ 只是表征在 t 时刻的喷煤流股投影面积变化率,为了表示喷煤流股面积相对变化的平均趋势,需对 $\delta S(t)$ 序列值进行数字滤波处理。

3 高炉风口图像分析处理与特征提取的应用

一般来说,高炉操作者对高炉风口回旋区火焰的亮暗程度以及炉料的运动情况进行观测,然后粗略地对回旋区的温度以及工作状态进行估计和判断,使用该系统能够很好地解决这些问题并满足高炉生产需要。高炉操作者在控制室利用该监测系统就可以直接连续地观测到高炉风口内块状炉料的下降与焦炭的活跃情况,如图2所示,风口回旋区内焦炭运动活跃,风口明亮;而从图3可以看出风口回旋区内炉料呆滞,焦炭运动不活跃,风口发暗。

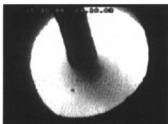


图2 风口活跃

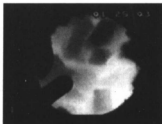


图3 风口呆滞

高炉操作者同时也可以通过监测系统及时了解风口的最高温度和平均温度变化趋势,由于风口内炉料的下降、焦炭高速运动以及风口喷吹煤粉,对高炉风口区域温度场的分布产生影响,从图4可以观测到,在不同的时刻风口温度由于这些因素的影响而产生变化。

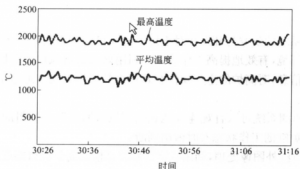


图4 高炉风口温度变化趋势图

高炉风口喷吹煤粉可以有效地降低焦炭的消耗量,高炉风口煤粉喷吹是否正常直接影响着高炉风口回旋区工作状态,即影响高炉冶炼的正常进行。高炉操作者可以通过该监测系统观测到风口喷煤的状态,这样有利于高炉操作者及时发现事故并维护高炉喷煤系统,从图5直观地可以看到,某高炉风口喷枪由于某种原因停止喷煤,同时也可以观测到风口边缘处粘附有一些炉渣。风口监测系统利用喷煤流股投影面积变化率来表征风口喷煤量的脉动变化情况,根据在不同时刻的变化值,可以来判断喷枪喷煤流股的平稳性,对于喷煤系统煤流的分配也有一定的评价作用。如图6所示,波动较大的曲线表示喷煤流股瞬时变化值,而波动较小的曲线表示喷煤流股平均变化趋势值。

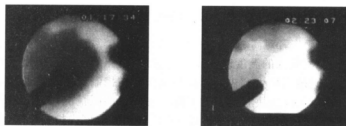


图5 风口煤粉喷吹与停吹对比

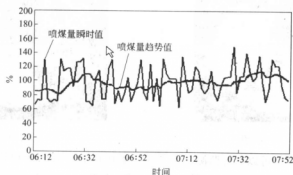


图6 风口喷煤量相对变化趋势图

4 结论

高炉风口监测系统研究与开发相对于传统的风口观测方法是一大进步,它可以改善高炉操作者的工作环境,有效地提高工作效率。利用该系统对风口红外图像进行分析处理并提取有用的特征信息,对高炉的生产操作有着积极的指导意义。通过上述的研究和试验可以得出以下结论:

(1) 利用风口监测系统可以直观连续地观测到风口回旋区内炉料的运动状态,有助于高炉操作者对高炉炉缸的工作状态及时做出判断。

(2) 通过对风口红外图像处理,利用数字伪彩图来模拟高炉风口温度场的分布,提取温度特征可以有效地判断风口回旋区的热状态。

(3) 从风口红外热图像上可直接观测到风口内喷枪喷煤的状态,利用二值化图像处理方法增强红外图像上喷煤流股投影的清晰度,提取喷煤量变化的特征值可以用来判断喷枪喷煤流股的平稳性。

参考文献

- 1 毕学工. 高炉过程数学模型及计算机控制. 北京:冶金工业出版社,1996,72~81
- 2 Monitoring for blockages during coal injection on blast furnaces. Steel Times,1994;495
- 3 阮秋琦. 数字图像处理. 北京:电子工业出版社,2001
- 4 杨枝灵,王开,等. 数字图像获取、处理及实践应用. 北京:人民邮电出版社,2003
- 5 Raj Rajagopal, Subodh Monica. Windows2000 程序设计. 北京:清华大学出版社,2002

EXPERIMENTAL STUDY ON THE COPPER COOLING STAVE WITH DIFFERENT WATER COOLING CHANNELS

Zong Yanbing Cang Daqiang Cui Heng Li Lingzhen He Peng

(University of Science and Technology Beijing)

She Jingpeng

(Shantou Huaxing Metallurgical Spare Parts Corporation)

Abstract: As a new kind of BF staves, much attention has been paid to copper cooling staves because they have excellent performance and longevity. The history and the advantages of the copper staves were introduced in this paper. Copper staves hot test was carried out using all-scale stave experiment system which is developed by authors, and the temperature distribution and heat characteristics were studied. Another interesting experiment was carried out to compare the performances of two kinds of staves whose section shape were the conventionally round and the oblate separately. The test results were analyzed which could be used as the conferences in order to optimize the structure of the copper staves.

Keywords: blast furnace copper stave temperature distribution cooling channels

1 Preface

There are two ways to improve the performance of cooling staves, which are the essential elements for containing blast furnace campaign so far. One way is to optimize the structure of staves by designing properly. Four generations of staves have been developed in Japan and experimental and calculation results have been gotten^[1]. The other way is to use high-quality materials to make the staves. For example, nodular cast iron has been used for the purpose and recently copper staves have been applied in some blast furnace in Europe, North America, Japan and China^[2-4]. There are mainly three types of copper staves used in the world^[5]. In China, Wuhan Steel Works has chosen PW-OU type for the new-built BF (Blast Furnace). It is becoming a trend to use copper staves in China because they have excellent heat transfer performance and have been used successfully for several years in about 70 BFs in some foreign countries. However, BF conditions in China are different from that abroad and there is almost no direct practical and experiment datum in our country. Many theoretic researches have been carried out in China including some numerical simulation for new copper stave design and optimization^[6,7]. But the results need to be verified and compared with the calculated results in order to use the mathematical model to predict the thermal process of the staves and for the optimizing design as well as to determine how to control the stave temperature during operating. What's more, to put

copper staves into wide application, it is necessary to set up a full scale experimental system, in which many experiments, such as the experiments of temperature distribution inside and outside of a stove can be carried out.

A full-scale stove experimental system was built up in Shantou Huaxing Metallurgical Spare Parts Corporation of China, which is producing copper staves in order to meet domestic demands. The copper staves from the corporation are made of copper slabs, whose purity reach 99.95%. Cooling water channels are drilled through the slab directly without tube casting inside the slab. This process is easier than casting one and the products have more excellent performance.

2 Experimental System

There are four parts of the BF stove experimental system which is developed by the university of science and technology Beijing and Shantou Huaxing Metallurgical Spare Parts Corporation (shown as Figure 1):

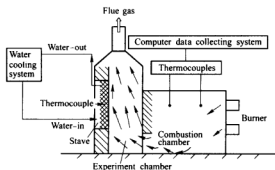


Figure 1 The experimental system

- (1) Experimental section where the tested stove was installed.
- (2) Combustion section with dual-fuel (oil and pulverized coal) system which supplied hot gas with enough temperature and heat flux to simulate the different conditions of the near-wall area of a stove in BF, in which case, a certain temperature and gas velocity are guaranteed.
- (3) Computer data collecting system which stores timely all the necessary data, such as temperature, pressure, flow rate information in the whole experimental process. This system is composed of end instruments (thermocouple, resistance bulbs, manometers, flow meters, etc.).
- (4) Cooling Water system supplies the given temperature of cooling water. Cooling water flows through stave channels and goes back to the fountain pool designed for cooling water heated in the stave.

This experimental system could be used to simulate the staves with highest height of the staves using in the industrial blast furnaces recently. It already finished 4 kinds of cooper staves experiment and got many valuable results in which some are not found in the previous experiments which supply very reliable evidence for the new cooper stove designing, controlling and operation.

3 Experiment and Results

3.1 Different performances of two kinds of staves whose section shape are the conventionally round and the oblate separately

In the test furnace, one test is carried out on two different shapes of water channels of the copper cooling stave, one is round-hole type ($\phi 55\text{mm}$), the other is oblate-hole type ($\phi 40\text{mm} \times 70\text{mm}$), with height \times width \times thickness = $800\text{mm} \times 280\text{mm} \times 110\text{mm}$, placed at the same height, the conditions of the cooling water and positions of the measuring points are the same in order to keep the two staves in the same work condition when tests are carried out.

The experiment lasted 73.5h and during the experiment the temperature in the furnace went up gradually from environmental temperature to 1100°C . Water velocity in stave channels is 0.5-2.65m/s (in most cases, the velocity is less than 2.0m/s). Water temperature at channel inlet was $32\text{-}34^{\circ}\text{C}$ and at channel outlet $33\text{-}36.6^{\circ}\text{C}$.

Tests are divided into two parts. First, keep the cooling water velocity at 1.5m/s, raise the air temperature in the furnace, when the temperature reaches 900°C , keep the temperature 30min every 50°C increment, record the test data every 10min, including the original and afterward temperatures of the cooling water and the stave temperature, get the average value of the results and work out the heat exchange of the water channel under the corresponding furnace temperature. Details can be seen in Figure 2.

When the air temperature of the furnace is 1200°C , stabilize the temperature and adjust the water velocity (1.2m/s, 1.5m/s, 1.8m/s, 2.0m/s, 2.2m/s), measure the temperature of several measuring points on the stave under different water velocity, Figure 3 shows the relation of the water velocity and the temperature of the stave's certain point of the same position, other points also reflect the same rule. Figure 2 shows that under different temperature, the oblate water channel has better heat exchange than the round-hole type water passage, the average value is about 14%.

Figure 3 shows that because of the better heat exchange effect of the composite oblate copper cooling stave, the water velocity can be slowed down when obtaining the same cooling effect (the stave has the same temperature), so the cooling water consumption can be reduced. It can be concluded that when the water velocity is kept stable, the required heat exchange effect can be realized by decreasing the section area of the water passage properly.

3.2 Temperature distribution of the stave with oblate water channel

The size of the experiment cooper stave, $3000\text{mm} \times 908.7\text{mm} \times 125\text{mm}$, in which there are 4 oblate water channels in a rolled cooper plate.

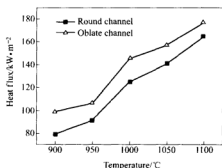


Figure 2 Stave heat flux under different furnace temperature

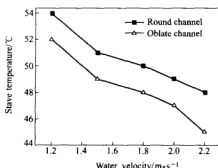


Figure 3 The effects of cooling water velocity on the temperature of staves

There are more than 100 temperature measurement points which were designed on the surface and inside the cooper staves used in the experiment in order to get the 3-D temperature distribution along with the time change.

The experiment lasted 14h and the max temperature in the experiment section goes up to 1100°C, The water velocity is ranged from 0.5-2.5 m/s. The inlet water temperature is in 30-40°C and the outlet temperature is 32-46°C. The gas temperature of the experimental section was from 800-1100°C.

3. 2. 1 3-D temperature distribution of the stave

Based on the results in Figure 4, it indicates that the maximum temperature difference between the upper part and the lower part of the stave in the experiment section is different like that inside the real blast furnace. But the temperature in the same horizontal level are almost the same.

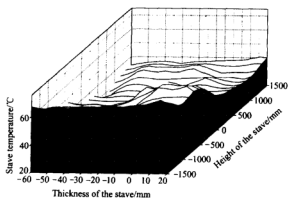


Figure 4 3-D temperature distribution of the stave

(Gas temperature: 1000°C, and the water velocity is 2.0m/s)

3.2.2 The effects of cooling water velocity on the isotherm of the stave

Figure 5 shows the effects of cooling water velocity on the isotherm of the stave. It indicates that increasing of cooling water flow rate can obviously lower copper temperature and the higher water velocity is good for the temperature uniform and the safety water velocity is around 1.5m/s though the 1.0m/s water velocity still could get the maximum temperature of the stave lower than 90°C which is much lower than the standard of European; 150°C. In lower water velocity case, just the water-out temperature increased a little (maximum outlet temperature increased 1.0°C).

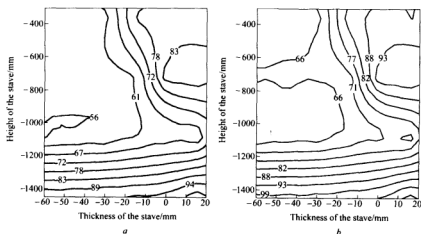


Figure 5 The effects of cooling water velocity on the isotherm of the stave
(Gas temperature is 1100°C)

a—water velocity is 2.5m/s; b—water velocity is 1.5m/s

4 Conclusions

Based on the large full size copper stave with oblate channel simulating experiment, some useful and new conclusions can be obtained based on the results;

(1) The simulating experimental facility and the computer data collection system are good to obtain the 3-D temperature distribution and many other important data for better stave designing and operating.

(2) The section shape of the water channel is an important factor to consider the heat flux and the water velocity. The oblate channel stave used in the test can meet the requirements that enhance the heat transfer and lower the water velocity.

(3) All the temperature distribution inside the test stave is lower than the European standard; <150°C (lower than 90°C) which is much lower than the cast iron stave and could get a long service life for blast furnace due to the solidified slag could be formed on the stave surface easily.

(4) The temperature along the horizontal level is uniform and there is some

temperature difference between the upper and lower part stove(about 40℃).

References

- 1 Robert G Helenbrook, Kowalski Wolfgang, Gross-pietsch Klaus-Henning, et al. Copper staves in the blast furnace [J]. Iron and Steel Engineer, 1996, 73(8):30
- 2 Zhou YS, Cao CG. Application of copper BF staves in western countries [J]. Ironmaking (in Chinese), 1998, 18:24
- 3 Robert G Helenbrook. Copper staves in the blast furnace [J]. Iron and Steel Engineer, 1996, 73(8):30
- 4 Heinrich P, Kapischke J, Rufer F, et al. Optimised blast furnace wall cooling with copper stavelets [J]. Metallurgical plant and Technology International, 2001, 24(2):42
- 5 Miller K, Source Baylis M. Cast copper staves-an economic alternative [J]. Iron and Steelmaker, 2000, 27(9):67
- 6 Chen SS, Cang DQ, Xue QG, et al. Analysis of heat transfer of BF stove [J]. Iron and Steel (in Chinese), 1999, 34(5):1
- 7 Chen SS, Yang TJ, Yang WG, et al. Analysis of heat transfer and temperature field of blast furnace copper stove [J]. Iron and Steel(in Chinese), 2001, 36(2):8

镁基脱硫剂特性及影响因素的研究

刘正波¹ 底根胜² 郭汉杰¹

(1 北京科技大学 2 宣化钢铁集团有限责任公司炼钢厂)

摘 要:镁是一种强脱硫剂,已经得到证实。本文简要叙述了镁基脱硫机理,提出了溶解镁脱硫时的[S]和[O]的相互关系。并叙述了影响喷镁脱硫的诸因素,包括温度、铁水成分、初始硫含量、载气种类、喷枪插入深度、喷吹粉剂、混匀时间等因素。

关键词:镁 脱硫 因素

STUDY ON THE DESULPHURIZATION NATURE AND EFFECT FACTORS ON THE DESULPHURIZATION BY Mg

Liu Zhengbo¹ Di Gensheng² Guo Hanjie¹

(1 University of Science and Technology Beijing

2 Steel Plant of Xuanhua Iron and Steel Group Liability Co., Ltd.)

Abstract: Mg is powerful as one kind of powder for desulphurization, which is verified. The article describe desulphurization nature by Mg, put forward the relationship between [S] and [O] when the hot metal is desulphurized by [Mg], and describe the many factors on desulphurization, including temperature, hot metal component, original sulphur contents, carrying gas type, inserting depth by injection lance, injection powder, homogenization time and etc.

Keywords: Mg desulphurization factors

1 引言

镁基脱硫剂是纯镁或者含有镁的复合粉剂,是近年来发展起来的主要的喷吹脱硫剂。镁基脱硫剂具有重要的特性。镁基以外的各种脱硫剂都不溶于铁水。镁则不同,它先溶于铁水,再和铁水中的硫反应,镁在铁水温度下变成镁蒸汽,对熔池有强烈的搅拌作用,脱硫反应的热力学和动力学条件较好,采用镁基脱硫剂进行铁水炉外脱硫具有脱硫速度快、脱硫效率高、处理时间短、渣量少、铁损低、温降少、可实现深脱硫、对环境污染小、成本低等诸多优点,并具有良好的综合经济效益,已成为生产低硫钢必不可少的技术措施。因此,研究镁基脱硫特性和影响因素对现场实践有重要的意义。

2 镁脱硫机理

镁:相对原子质量为 24;熔点为 923K(650℃);沸点为 1380K(1107℃);金属镁的密度为 750kg/m³。镁和硫的亲合力极高。钝化镁粒作为一种强脱硫粉剂,已经在各个钢铁厂的实践中得到证实。

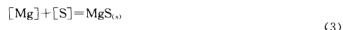
喷吹镁系脱硫剂进行铁水脱硫处理时发生以下反应:



$$\Delta G_1^\circ = -500990.8 + 122.9T^{[1]}$$



$$\Delta G_2^\circ = -618820.8 + 211.7T^{[1]}$$



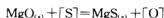
$$\Delta G_3^\circ = -535018 + 204.85T^{[2]}$$



$$\Delta G_4^\circ = -429411 + 181.55T^{[2]}$$

当 $T=1573\text{K}$ 时,反应式(1)的 ΔG_1° 为 -307668.3 ,反应式(3)的 ΔG_3° 为 -212788.95 ,显然, $\Delta G_1^\circ < \Delta G_3^\circ$ 。由 ΔG° 的物理意义可知,反应式(1)优先于反应式(3)。

将式(4)减去式(2),得到:



$$\Delta G_5^\circ = 189409.8 - 30.15T$$

$$\Delta G_5 = 189409.8 - 30.15T - 19.1T \lg(a_{\text{S}}a_{\text{MgO}})/(a_{\text{O}}a_{\text{MgS}})$$

设铁水温度为 $T=1573\text{K}$,铁水成分为 $[\text{C}]4.1\%$, $[\text{Si}]0.6\%$, $[\text{Mn}]0.3\%$, $[\text{S}]0.05\%$,查表^[1]计算得: $f_0=0.01$, $f_s=3.01$ 。令 $\Delta G_5 < 0$, $a_{\text{MgS}}=a_{\text{MgO}}=1$ 时, $a_{\text{S}}/a_{\text{O}} > 53186.3$, $[\text{S}]/[\text{O}] > 176.7$ 。经过计算可以得出表 1。

表 1 镁脱硫反应进行的 $[\text{S}]$ 和 $[\text{O}]$ 的相互关系(%)

$[\text{S}]$	$[\text{O}]$	$[\text{S}]$	$[\text{O}]$
0.05	<0.000283	0.008	$<4.53\text{E-}05$
0.04	<0.000226	0.005	$<2.83\text{E-}05$
0.03	<0.00017	0.003	$<1.7\text{E-}05$
0.02	<0.000113	0.001	$<5.66\text{E-}06$
0.01	$<5.66\text{E-}05$		

由表 1 可以看出,当 $[\text{S}]$ 为 0.05% 时, $[\text{O}]$ 应小于 0.000283% ,镁的脱硫反应才能进行。以上成分铁水中的氧应由硅控制。

计算表明,当铁水中的氧降到一定程度时,镁的脱硫反应才能进行。

镁粉进入铁水后首先汽化,然后镁气泡逐渐溶解到铁水中去。由于铁水中氧含量较低,所以反应(1)、(2)将很快结束,反应(3)、(4)同时进行。

反应式(3)和(4)分别代表了金属镁的两种脱硫方式,即反应式(3)是镁气泡在上浮过程中与溶解硫的反应,为多相反应。反应式(4)是溶解镁与溶解硫的反应,属于单相反应。对镁脱硫以何种方式进行,不同学者有不同的观点。

C. Л. Есфименко^[3]等研究了这两种机理对脱硫的贡献的差别,并得出结论,如表 2 所示。

表 2 硫、氧、镁离子占吸附位置比例的评选结果

诸成分浓度/%			某原子被吸附所占比例/%		
[S]	[O]	[Mg]	S	O	Mg
0.05	0.001		0.607	0.061	
0.02	4.3×10^{-5}	0.007	0.421	0.004	0.026
0.01	2.1×10^{-5}	0.014	0.259	0.002	0.065
0.005	1.8×10^{-5}	0.028	0.138	0.001	0.139
0.003	0.6×10^{-5}	0.046	0.080		0.221
0.001	0.1×10^{-5}	0.140	0.019		0.482

表 2 说明,初始硫含量越高,硫利用率越高。这是因为该反应的限制性环节是铁水中硫向镁气泡表面的扩散。同时,也从另一个方面说明,当含硫量高时,多相反应起主要作用。铁水中的硫向气泡表面扩散,脱硫反应在气泡的表面进行,因此减少气泡的直径,增加气泡的表面积,有利于脱硫反应的进行。

表面活性元素硫,氧,镁均有可能被吸附在镁气泡与铁水的表面上。如表所示,当硫含量高时,镁被吸附的比例不大,镁被吸收的效率较低,[Mg]与[S]进行均相反应的概率不大。反之,在深脱硫的情况下,例如在[S]为 0.005%~0.001%之间,溶解镁进行的单相反应则成了喷吹镁脱硫的主要反应。所以加快镁气泡向铁水中溶解的速度,提供铁水中镁的溶解度是关系到镁脱硫效果的关键。

现在普遍认为,在喷吹镁粒脱硫的过程中,液态镁脱硫占主导地位。

G. A. Irons^[4]认为,镁脱硫以第一种方式进行的只占 10%,不是脱硫的主要方式,镁脱硫主要以第二种方式进行。脱硫反应在铁水中存在的夹杂物表面上进行,而不是在镁的气泡表面。铁水中夹杂物的大小、分布对脱硫反应的速度有很大的影响。

3 喷镁脱硫的影响因素

3.1 温度

对反应(3),在一定铁水温度、成分下,有:

$$[\%Mg][\%S] = \text{Const}$$

由上式可以看出,在一定铁水温度下,随铁水硫含量的降低,要求铁水中的溶解镁含量升高。因此,当铁水硫含量较低时,喷入的大部分金属镁熔损了,实际上用于脱硫的镁量很少。由上式还可以看出,当铁水温度升高时,在同一铁水[S]含量下,熔损的镁量增大。

同时随着铁水温度增加,铁水黏度降低,镁气泡上浮阻力减小,镁气泡在铁水中的停留时间缩短,镁利用率降低。

3.2 铁水成分

当铁水硅含量大于 0.5%~0.6%时,铁水中的氧含量是由铁水的硅含量决定的。初期喷入的镁消耗于铁水的脱氧反应。铁水中的硅含量高,则氧含量低,用于脱氧的镁量减少,镁利用率提高。同时铁水中的硅是提高硫活度系数的元素,有利于脱硫反应。

铁水碳含量对硫的活度影响很大。当铁水的其他成分不变,铁水碳含量从 4.0%降低到 3.2%,铁水中硫的活度从 0.124 降到 0.109,计算表明,以上两种碳含量不同的铁水脱硫至相同程度时,后者铁水中镁的熔损量要比前者提高 13.7%。初始硫含量对镁的利用率有很大的影响。当铁水硫含量高时,脱硫时铁水中镁含量变化不大,喷入的大部分镁用于脱硫,镁的熔损量较小,利用率高。因此,若铁水的目标硫含量相同,初始硫含量越高,则镁的利用率越高。

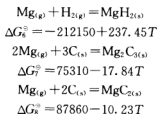
3.3 铁水脱硫的初始硫含量

铁水脱硫的初始硫含量对镁的利用率也有较大影响。铁水初始硫含量越低,要求铁水中溶解的镁含量越高,则镁利用率越低。

3.4 载气种类

在喷吹镁粉脱硫过程中,载气除了用氮气外还可以用天然气、氩气、空气等。它们对镁粉脱硫都有一定的影响。当空气、氮气作为载气时,会造成金属镁的损耗,从而使镁利用率有所降低,因此喷吹镁系脱硫剂进行铁水脱硫时不宜以空气、氮气为载气。但是由于氮气较易得到,价格便宜,目前仍有一些钢铁厂采用氮气作为载气。

天然气的主要成分是 CH_4 ,在铁水温度下分解成氢气和炭黑。产物和镁发生反应的可能性是不存在的。



由上面三式可以看出,它们的吉布斯自由能都大于零,故反应不可能发生。所以天然气可以视为惰性气体,可以提高镁粉的利用率。同时,天然气中不含氧气和氮气,镁不会被反应而损耗。同时甲烷的分解是吸热反应,可以降低温度,有利于脱硫反应的进行。天然气在铁水温度下裂解生成的碳、氢可以脱除铁水中的氧,可在铁液内部形成还原性气氛。因此,天然气作为喷出的载气对金属镁脱硫非常有利。同使用 N_2 、Ar 等惰性气体的载气相比,以天然气为载气进行的喷吹镁颗粒的脱硫试验,镁利用率较高。

3.5 喷枪插入深度

喷枪插入深度直接影响到粉剂在铁水内的停留时间。喷枪插入深度过浅,镁气泡上浮距离缩短,粉剂停留时间缩短,镁气泡来不及溶解、反应就可能溢出铁液面。同时,喷枪插入深度过浅,熔池搅拌较弱,使 $[\text{Mg}]$ 、 $[\text{S}]$ 在铁液中的扩散速度大大降低,从而降低镁利用率,但喷枪插入过深,对反应器底部的耐火材料冲击过大,耐火材料的消耗增加。

3.6 喷吹粉剂

喷吹混合型脱硫剂脱硫时,如镁粉 CaO 、石灰粉能起到一定的脱硫作用,特别是在铁水

硫含量高的时候,在镁粉刚喷入铁水发生反应(1)时,其脱硫效果是可观的^[3],同时加入的石灰粉起到镁粉的分散剂作用,避免大量的镁瞬间汽化造成喷溅,加入的石灰粉还可以成为大量气泡的形成中心,从而减少镁气泡的直径,降低镁气泡上浮速度,加快镁向铁水中的溶解,提高了镁的利用率。

3.7 粉剂在铁水内的混匀时间

以前很多学者研究喷粉脱硫都考虑熔池是完全均匀的,认为铁水中不同地方的元素的浓度都是一样的,而没有考虑混匀时间混匀程度对脱硫效果的影响。喷吹搅拌本身可以改善铁水包内的动力学条件,加速熔池内的反应速度,促使熔池混匀时间缩短。但是如果改善喷枪本身的结构,也可以大大缩短混匀时间,例如改变喷头的个数及角度等,这方面的因素还有待于进一步的研究。

参 考 文 献

- 1 黄希祐. 钢铁冶金原理. 北京:冶金工业出版社,1980:332
- 2 郭汉杰,李贵阳. 金属镁粒铁水脱硫过程物理化学. 见:2004 年全国炼钢、轧钢生产学术会议文集:313~318(内部资料)
- 3 万德光,张盖楚. 炼铁,1989,(1):40~47
- 4 Irons GA. Steelmaking Conference Proceedings,1992:255~260
- 5 阎凤义,宋满堂,张贵玉,马春生. 镁基粉剂脱硫工艺优化与实践. 钢铁,2003,38(2)

KR 法铁水脱硫水模型实验研究

田广亚 徐 强 闵通宏 沈福元

(上海宝钢集团浦东钢铁有限公司)

李京社 王 东 薛颖健 包燕平 徐宝美

(北京科技大学)

摘 要:铁水炉外脱硫是现代化炼钢优化生产工艺流程不可缺少的环节,目前以 KR 法为代表的机械搅拌法脱硫和喷吹法脱硫是铁水脱硫的两种主要手段。本研究工作以上海三钢有限责任公司炼钢厂的 KR 法脱硫装置为原型,利用相似原理进行 KR 过程水模型研究,以得到最佳的搅拌参数(如搅拌速度、搅拌桨的尺寸以及浸入液面的深度等),指导现场操作。

关键词:铁水 KR 法 脱硫 水模型

RESEARCH ON WATER MODELING IN KR DESUPHURIZATION OF HOT METAL

Tian Guangya Xu Qiang Min Tonghong Shen Fuyuan

(Shanghai Pudong Iron and Steel Co., Ltd., Baosteel Group)

Li Jingshe Wang Dong Xue Yingjian Bao Yanping Xu Baomei

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Pretreatment desuphurization of hot metal has become a necessary step in modern optimizing steelmaking process. At present, KR and injection powder are the main methods of desuphurization in hot metal. Based on KR equipment in Steelmaking Plant (Shanghai Pudong Iron and Steel Co., Ltd., Baosteel Group) and similar theory, water modeling study for KR process was made in this paper. The optimizing parameters (stirring speed, stirring oar dimension and deep in liquid) are obtained for instructing practical operation.

Keywords: hot metal KR desuphurization water modeling

1 引言

KR 法脱硫,主是将浇注耐火材料并经过烘烤的十字形搅拌头,插入有定量铁水的铁水罐中旋转,使铁水产生漩涡。经过称量的脱硫剂由给料器加入到铁水表面,并被漩涡卷入铁水中,脱硫剂在不断地搅拌过程中与铁水中的硫产生化学反应,达到脱硫的目的^[1-3]。

2 实验原理及 KR 法脱硫水模型的建立

2.1 几何相似

铁水包内铁液的流动,可视为黏性不可压缩流动。因此,系统只要满足几何相似和动力

学相似就可以满足模型和原型的相似。根据流体力学原理,当流体流动的 Re 大于第二临界值时,流体的湍动程度及流速的分布几乎不再受 Re 的影响,此时流体的流动状态不再变化,且彼此相似,与 Re 不再有关,也就是说流体流动进入第二自模化区域。当原型的 Re 处于第二自模化区以内时,则模型的 Re 不一定与原型的 Re 相等,只要也处于同一自模化区域就可以了。一般, Re 的第二自模化区的临界值为 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ 。因此,当铁水包内铁液流动与模型中流体流动处于同一自模化区时,只考虑 Fr 相等,也能够满足相似条件。

2.2 动力学相似

搅拌桨的基本受力情况是在旋转时受到铁水的阻力,其功率的基本计算公式如下:

$$N_L = \frac{T\omega}{1000} \quad (1)$$

式中 N_L ——搅拌桨理论功率, kW;

T ——搅拌桨搅拌时所受铁水阻力矩, $N \cdot m$;

ω ——搅拌桨旋转角速度, r/s 。

通过动力学以及流体力学的变换,可以得到:

$$N_L = \frac{K_N \rho n^3 d^5}{1000} \quad (2)$$

式中 ρ ——铁水密度, kg/m^3 ;

n ——搅拌桨计算转速, r/s ;

d ——搅拌桨直径, m ;

K_N ——功率系数。

通过以上计算,可以得到搅拌桨所需的理论功率。需要说明的是,由于上面假设搅拌介质为牛顿型单一液体时搅拌所需的理论功率。未考虑在搅拌过程中加入固体介质、温度变化和化学反应,也未考虑机械效率及惯性力矩。

对于铁水包搅拌脱硫体系来说,除了几何相似应保证外,还应该满足动力学相似。根据大量实验表明,动力学相似性可用修正的弗劳德数来描述,由相似原理,模型与原型之间的相似准数应该相等,即:

$$Fr_m = Fr_l \quad (3)$$

则:

$$\frac{gL_m}{\left(\frac{N_{Lm}\gamma_m^2}{Kd_m^5\rho_m}\right)^{\frac{2}{3}}} = \frac{gL_l}{\left(\frac{N_{Ll}\gamma_l^2}{Kd_l^5\rho_l}\right)^{\frac{2}{3}}} \quad (4)$$

因为 $\frac{r_m}{r_l} = \frac{d_m}{d_l} = \frac{L_m}{L_l} = \lambda = 0.2$, 整理式(4)得到:

$$N_{Lm} = \lambda^{\frac{5}{3}} \frac{\rho_m}{\rho_l} N_{Ll} \quad (5)$$

式中 m ——表示模型;

l ——表示实际。

所以:

$$N_{Lm} = 5.11 \times 10^4 N_{Ll} \quad (6)$$

另外通过模拟介质的选择,使得 $\mu_{渣}/\mu_{钢} \approx \mu_{铁水}/\mu_{水}$, $\sigma_{渣}/\sigma_{钢} \approx \sigma_{铁水}/\sigma_{水}$, 从而保证了渣铁

与水粒子间在黏性上和表面张力上的相似性。

2.3 实验装置及实验原理

2.3.1 实验装置

实验的容器与现场铁水包体积比为 1:5,材料采用有机玻璃,如图 1 所示。搅拌器采用山东甄城生产的 DJ1C-100W 型搅拌器,搅拌速度为 0~3000r/min,最大输出功率为 100W,搅拌桨采用薄钢板制的四叶搅拌桨,其尺寸如图 2 所示。

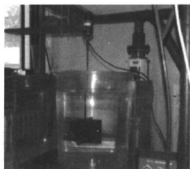


图 1 实验装置图

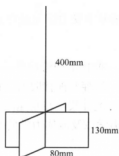


图 2 搅拌桨尺寸示意图

2.3.2 实验原理

实验采用测定熔池(模拟铁水包中水溶液)电导率的方法来测量最短混匀时间,由于纯水的电导率为零,但是自来水由于含有各种杂质所以有很低的电导率,在搅拌稳定后向包内滴加 80mL 的饱和 KCl 溶液,混合液的电导率会急剧升高,随着 KCl 溶液在水中慢慢稀释均匀,混合液的电导率也会慢慢下降最后趋于稳定,当电导率达到一个稳定的值时也就意味着溶液已经搅拌均匀。

3 实验结果分析

图 3 为某一条件下,KR 水模型实验中包中水溶液电导率随时间变化图,图 4 为实验过程。本研究重点实验了搅拌桨转速及搅拌桨插入液面深度对混匀时间的影响。

3.1 变转速实验

搅拌桨插入液面的深度保持在 225mm(下桨面距离液面的距离),搅拌桨转速分别取 100r/min, 130r/min, 140r/min 观察其最短混匀时间,每个转速做 3 次实验,取其平均值,实验结果如图 5 所示。

由实验结果(图 5)可知,在搅拌桨插入液面深度保持不变时,包内水溶液混匀时间随着搅拌速度的增加而明显下降,当搅拌速度为 100r/min 时,平均最短混匀时间为 80s;搅拌速度为 130r/min 时,平均最短混匀时间缩短到 56s;搅拌速度增加至 140r/min 时,混匀时间变为 30s。

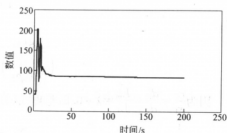


图 3 包中水溶液电导率随时间变化图

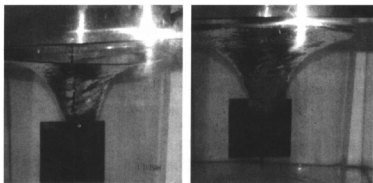


图4 KR法铁水脱硫水模型实验

3.2 变位置实验

搅拌桨的搅拌速度保持在 140r/min , 利用升降装置上下移动搅拌桨以改变其插入液面的深度, 用搅拌桨的液面底端距离溶液表面的距离来记录其插入深度, 分别在插入深度在 195mm 、 205mm 、 260mm 、 270mm 、 280mm 的情况下实验, 每个深度做三包然后取平均值, 实验结果如图 6 所示。

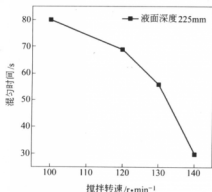


图5 混匀时间和搅拌转速变化的关系图

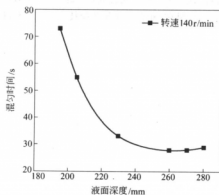


图6 混匀时间和搅拌器浸入液面深度变化的关系图

由图 6 可知, 在搅拌桨插入液面位置不断增加的过程中, 其混匀时间在不断减小, 从距离液面 195mm 变为 205mm 时, 混匀时间由 73s 缩小到 55s ; 而从距离液面 205mm 变为 230mm 时, 混匀时间由 55s 变为 33s , 当从 230mm 增加至 260mm 时, 混匀时间进一步缩小为 28s , 但是当深度达到 270mm 时继续增加搅拌桨插入液面的深度, 混匀时间变化不大。在试验过程中, 还发现在搅拌器逐渐下降的过程中, 由于其受到水的阻力不断增大, 所以在搅拌器输出功率不变的情况下, 其搅拌速度不断减小, 应增大功率从而获得不变的转速。

3.3 偏心搅拌实验

为了得到搅拌桨的最佳位置, 在搅拌桨浸入液面 270mm 的深度上做了 3 组偏心搅拌

(搅拌桨并不处于包的中心)的实验。

结果表明,在偏心实验搅拌的过程中,在搅拌功率保持不变的情况下,由于偏心搅拌是不均匀搅拌,所以搅拌桨在水中受到的阻力特别大,搅拌速度也变得特别低,搅拌引起的漩涡很浅,并不在搅拌杆的周围,42s 的混匀时间和非偏心搅拌的 28s 相比也没有优势。此外,偏心搅拌会引起钢水对包壁耐火材料的强烈侵蚀,所以偏心搅拌在现场是不可取的。

4 结论

通过 KR 法铁水脱硫水模型实验,得到以下结论:

- (1) 搅拌的混匀时间随着搅拌速度的增加而减小,在 140r/min 时其混匀时间最短,此时进一步增加搅拌功率,其搅拌速度并不会提高,混匀时间反而有所增加。
- (2) 搅拌的混匀时间随着搅拌桨浸入水中深度的增加而减小,但是当浸入深度达到 270mm 以后,继续增加深度,混匀时间基本不再变化。
- (3) 偏心搅拌时搅拌桨在水中受到的阻力特别大,在同样的搅拌功率的前提下,搅拌桨的搅拌速度和非偏心搅拌时相比要小得多,混匀时间也有所增加。

参考文献

- 1 刘榆,陈黎明. KR 法铁水脱硫主体设备介绍及有关计算. 冶金设备, 2002, (8): 36~39
- 2 任晓红. 铁水用不同方式脱硫效果的比较. 炼钢信息, 2001, (3): 6~8
- 3 王雪冬,李凤喜,陈清泉. KR 脱硫技术的应用与进步. 炼钢, 2004, 20(4): 24~25

铁水炉外增硅脱硫试验研究

朱利斌 李京社 王玉刚

(北京科技大学)

刘明忠 陈连生 宋宇辉

(新兴铸管股份公司)

摘 要:本文针对新兴铸管股份公司一炼铁部,冶炼铸管用高硅低硫铁水的现状,开展了铁水增硅脱硫的实验室和工业试验。试验结果表明,研究开发的铁水增硅脱硫剂可以实现铁水的有效增硅脱硫目的。

关键词:铁水 脱硫 增硅

RESEARCH ON SILICON INCREASING AND DESULPHURIZATION OF HOT METAL

Zhu Libing Li Jingshe Wang Yugang

(University of Science and Technology Beijing)

Liu Mingzhong Chen Liansheng Song Yuhui

(Xinxing Ductile Pipes Group Co., Ltd.)

Abstract:Based on condition of hot metal with high silicon and low sulphur for ductile pipe production in No. 1 Ironmaking Plant, Xinxing Ductile Pipes Group Co., Ltd., experiments for silicon increasing and desulphurization of hot metal in laboratory and industrial are made in this paper. Results indicate that silicon increasing and desulphurization of hot metal can be realized effectively by the silicon increasing and desulphurization agent.

Keywords:hot metal desulphurization silicon increasing

1 引言

铁水炉外脱硫从某种意义上来说是优化钢铁生产流程的系统工程,它不仅可解放高炉,实现高炉稳顺增产、大幅度降低高炉生产成本,而且可给后道工序提供稳定优质的铁水。因此铁水炉外脱硫是优化高炉工艺的关键环节,也是高炉增产降耗的重要技术手段之一^[1~3]。

新兴铸管股份公司一炼铁部 $2 \times 168\text{m}^3$ 高炉其利用系数已达 $4.0\text{t}/(\text{m}^3 \cdot \text{日})$,炉渣碱度控制在1.1左右,生产水平较高。为了进一步挖掘高炉的生产潜力,同时为后道工序——转炉炼钢与离心球墨铸管生产提供优质的铁水,特别是为离心铸管提供硅含量较高、同时硫含量在铸铁标准范围之内的铁液。为此进行了脱硫增硅试验研究,研制了适用于新兴铸管一炼铁部的新型脱硫增硅剂和生产工艺。

2 高炉获得低硫高硅铁水的最佳途径

低硫铁水的获得可以通过两个工序获得:一是在高炉冶炼过程中去除硫;二是在出铁过

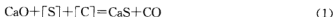
程或铁水罐中进行铁水炉外脱硫。由于铁水中的碳、硅、锰、磷含量较高,溶解于铁水中的硫活度较高,有利于进行脱硫处理,同时增硅也容易实现。因此,在出铁过程或铁水罐中是铁水进行铁水炉外脱硫增硅的最佳工序。

2.1 铁水脱硫剂的选择

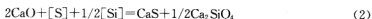
目前脱硫剂采用的主要有碳酸钠、碳化钙、氧化钙和金属镁等。结合一炼铁部的具体情况,制定六种配方进行脱硫实验。下面是各种脱硫剂的性能及性质分析。

2.1.1 石灰系脱硫剂

石灰粉在铁水中的脱硫反应为:



$$\Delta G^\circ = 86670 - 68.9T$$

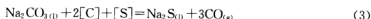


$$\Delta G^\circ = -251930 + 83.36T(\text{J/mol})$$

性质:具有较强的脱硫能力,扒渣方便,价格低,但容易吸潮变质。

2.1.2 苏打粉系脱硫剂

在铁水中加入苏打粉后实际发生的化学反应为:



$$\Delta G^\circ = 440979 - 366.54T(\text{J/mol})$$

性质:具有很强的脱硫能力,但由于是吸热反应,铁水温降比较大,不易扒渣。而且用量比较大。

2.1.3 镁基脱硫

镁在铁液中的脱硫反应式为:



$$\Delta G^\circ = -427367 + 180.67T(\text{J/mol})$$

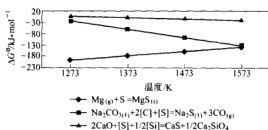
性质:具有较强的脱硫能力,反应的动力学条件好,脱硫反应速度很快,渣量少,但反应剧烈,速度控制不好易喷溅。

三种脱硫剂脱硫反应的 ΔG° 与温度的关系如图 1 所示。

2.2 铁水增硅剂的选择

金属元素硅与铁形成的溶液是实际溶液,在 1600℃ 时硅能完全溶解于铁中。硅溶解于铁的自由能变化见式(7):



图1 脱硫剂脱硫反应的 ΔG° 与温度的关系图

$$\Delta G^\circ = -146400 - 0.88T(\text{J/mol}) \quad (7)$$

硅溶解于铁中时放出大量的热,所以从热力学的角度看,只要铁水温度合适(1350℃左右),增硅可以实现。本研究选择 75Fe-Si 合金作为铁水增硅剂。

3 铁水脱硫增硅实验室研究

实验室试验在 10kg 感应炉中进行,进行了 2 次共 6 个配方 12 炉实验室试验。

3.1 第一次试验结果及分析

表 1 和表 2 分别为第一次实验室脱硫增硅试验结果。从表可以看出,铁水增硅可以满足生产的要求,即 $[\text{Si}] \geq 1.3\%$,脱硫剂中的金属硅几乎完全进入铁液中,损失很少,硅的收得率很高。在增硅的同时实现铁水的脱硫,除了配方 A、D 外,其余 4 个配方都可保证铁水脱硫后的 $[\text{S}]$ 含量满足生产的要求。铁水脱硫率分别为 92.62%、91.59% 和 50%,平均 77.37%。

表1 第一次实验室脱硫增硅试验结果(前3炉)

内 容	A 脱硫增硅剂			B 脱硫增硅剂			C 脱硫增硅剂		
$[\text{Si}]/\%$	0.53	1.36	1.28	0.44	1.35	1.34	0.95		1.45
$[\text{S}]/\%$	0.061	0.055	0.0045	0.063	0.013	0.0053	0.030		0.015

表2 第一次实验室脱硫增硅试验结果(后3炉)

内 容	D 脱硫增硅剂		E 脱硫增硅剂		F 脱硫增硅剂	
$[\text{Si}]/\%$	0.42	1.34	0.38	1.40	0.54	1.39
$[\text{S}]/\%$	0.060	0.0080	0.060	0.018	0.062	0.016

3.2 第二次试验结果及分析

在第一次铁水增硅脱硫实验室试验的基础上,经过增硅脱硫剂配方的调整,进行了第二次试验,试验结果如图 2~图 5 所示。铁水增硅效果明显,同时处理后的铁水硫含量除第六炉温度低硫含量超标外,其余五炉全部合格。

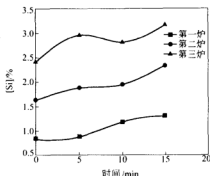


图2 第二次实验室试验铁水增硅结果 I

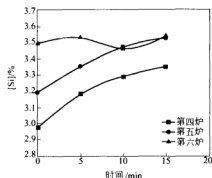


图3 第二次实验室试验铁水增硅结果 II

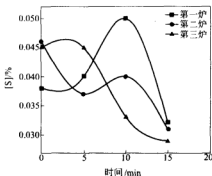


图4 第二次实验室试验铁水脱硫结果 I

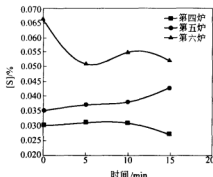


图5 第二次实验室试验铁水脱硫结果 II

4 脱硫增硅工业试验研究

在实验室试验的基础上,在新兴铸管一炼铁部2号高炉进行了14炉脱硫增硅工业试验,共计处理铁水850t。

试验方法为:高炉出铁时,利用铁沟上的加料罐,向铁水沟内添加脱硫增硅剂,利用流动的铁水熔化添加剂、实现铁水脱硫增硅的目的。铁水脱硫增硅工业试验装置示意图如图6所示。

4.1 第一次工业试验结果及分析

图7和图8为第一次铁水脱硫增硅工业试验结果。

从试验结果可知,由于工业试验的动力学条件差,增硅脱硫剂与铁水的接触时间太短,

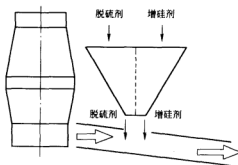


图6 铁水脱硫增硅工业试验装置示意图

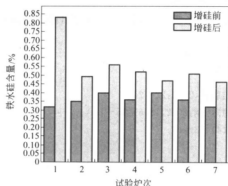


图7 第一次工业试验铁水增硅结果

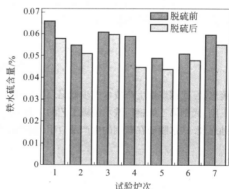


图8 第一次工业试验铁水脱硫结果

导致铁水增硅脱硫工业试验的效果明显差于实验室试验结果。另外,铁水增硅脱硫效果与配方、加入量、加入方式等关系很大,脱硫操作过程中的烟尘较大。

4.2 第二次工业试验结果及分析

针对第一次铁水增硅脱硫工业试验的结果,结合现场条件,对铁水增硅脱硫试验方法进行了调整,如增加铁水与增硅脱硫剂的基础时间,保证其尽可能熔化和反应;调整配方减少处理过程的烟尘。进行了第二次工业试验,图9和图10为第二次铁水脱硫增硅工业试验结果。从上述结果可以看出,第二次铁水增硅脱硫效果明显好于第一次。

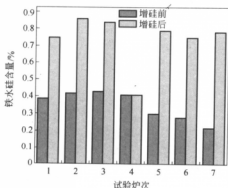


图9 第二次工业试验铁水增硅结果

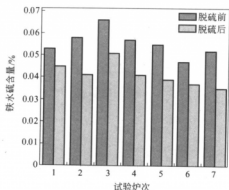


图10 第二次工业试验铁水脱硫结果

5 结论

通过上述分析可得到以下结论:

- (1) 通过实验室试验和工业试验,确定了适合新兴铸管一炼铁部铁水增硅脱硫剂配方。
- (2) 试验结果表明,采用该增硅脱硫剂可以生产高硅、低硫铁水,满足球墨铸铁管的生产需要。

(3) 新兴铸管—炼铁部采用大规模、稳定的铁水沟增硅脱硫工艺是可行的。为了保证铁水增硅脱硫处理的效果,需要对其高炉炼铁工艺进行系统优化,其中包括对出铁工艺进行改进。

参 考 文 献

- 1 萧忠敏. 武钢炼钢生产技术进步概况. 北京:冶金工业出版社,2003:22~24
- 2 王刚. 武钢第三炼钢厂铁水脱硫工艺的应用与发展设想. 炼钢,2002,18(6):15~19
- 3 孙恩茂. 铁水脱硫在鞍钢的生产及应用. 钢铁,2003,38(4):13~16

时空多尺度结构及其效应在炼钢高效化中的应用

王训富 李士琦 刘明忠

(北京科技大学)

摘 要:时空多尺度方法在我国已经受到科学界广泛的重视,20 年前我国开始了这方面的研究,已经成功地应用于很多学科,发表了一些研究成果。本文以新兴铸管公司近十年炼钢高效化为工程背景,通过物质转化的主导反应——碳氧反应,研究探讨高效化过程中表现出的微观尺度、介观尺度、单元操作尺度、装备尺度、工序尺度的多尺度结构及其效应,并简要地讨论了尺度间的相互关联。

关键词:多尺度结构 炼钢过程 高效化 碳氧反应

THE APPLICATION OF SPACE-TIME MULTISCALE AND ITS EFFECT FOR HIGH-EFFICIENCY STEELMAKING

Wang Xunfu Li Shiqi Liu Mingzhong

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Space-time structure and its effect have been attached more importance in science group recently, and been researched about 20 years ago. This methodology have been successfully applied in many subjects, and have made some achievements. This article curtly introduces the steelmaking process, and takes example for the course of high-efficiency steelmaking in Xinxing Ductile Iron Pipes Co., Ltd.. The multiscale structure and its effect will be researched and discussed from micro-scale, meso-scale, unit operation scale, equipment scale and procedure scale through the C-O reaction which is the main reaction in steelmaking process. Moreover, it still discusses the relationships between scales briefly.

Keywords: multiscale structure steelmaking process high-efficiency C-O reaction

1 引言

时空多尺度结构是客观世界中存在的一种现象。多尺度结构与效应是包括冶金过程在内的众多物质转化过程的共同特征。物质转化的基本层次是原子和分子,但实现物质转化却涉及到从原子、分子到大工业流程不同尺度的化学和物理过程。近年来,人们逐渐深化了对多尺度结构及其效应的认识,特别是在以物质转化为特征的过程工业领域,于 20 世纪 80 年代开展了有关的探讨,认为多尺度的研究是继单元操作、化学反应工程学之后的新的阶段^[1,2]。然而,在冶金工程领域中有关的研究和探讨还很少。

尺度是表达空间范围的相对大小和时间的长短,是数据的基本特征。不同尺度所表达

的信息往往会有很大的差异;尺度改变,观测到的结果会在某一尺度下发生实质性的改变^[2]。这就是所谓的时空多尺度结构。

一个复杂系统一旦形成结构,系统内部必然出现同类物质的聚集和归类,导致多尺度结构。根据这一特征,用多尺度方法可对结构进行简化处理。复杂系统的复杂性表现上表现为结构,而其本质则在于系统内相互作用极值的空间和时间分布,表达这些分布形成的规律是认识复杂系统的关键。因此,用对复杂系统实施多尺度方法的关键在于^[3]:

- (1) 特征尺度的确定及分尺度过程的量化表达;
- (2) 不同尺度之间的过程的相互关联;
- (3) 控制结构的极值条件;
- (4) 结构动态变化的表达。

目前,对于尺度的划分存在着很多的差异,根据不同的学科内容,尺度的划分有很大的差异。借用法国 Villermaux(1996)的划分^[4],可以把空间尺度大致分为:

- (1) 纳米尺度——分子过程,活性中心,……;
- (2) 微观尺度——颗粒,液滴,气泡,涡流,……;
- (3) 介观尺度——反应器,换热器,分离装置,泵,……;
- (4) 宏观尺度——生产单位,工厂,……;
- (5) 巨尺度——环境,大气,海洋,土壤,……。

冶金工业是一类典型的关于物质转化的复杂系统,冶金学科几乎涉及到从微观到宏观的所有尺度信息。冶金学科作为一门系统的科学,它在科学认识上的层次包括^[5]:

- (1) 基础性科学——主要解决分子、原子尺度上的问题;
- (2) 技术科学——主要解决工序、装置、场域尺度上的问题;
- (3) 工程科学——主要解决制造流程整体尺度和流程中工序/装备之间关系衔接匹配、优化的问题。

工业化生产的重要特征就是足够高的生产速率,工程技术进步的重要目标是尽可能地提高生产速率。物质转化过程的时空多尺度结构及其效应展现于其高效化进程中的。

本文试图通过新兴铸管炼钢厂近十年来炼钢过程的高效化为例,对冶金过程中的多尺度结构及其效应的认识做初步的探讨。

2 工程背景

图1为新兴铸管公司钢铁冶金的工序流程。铁矿石经钢铁冶金过程,系统经历了一系列物理和化学变化转化为合格钢坯。

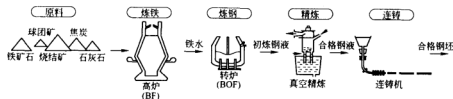


图1 钢铁冶金工序结构示意图

本文讨论的是图1中的转炉炼钢工序。炼钢过程中的物质转化是:液态生铁(初级产品)经一系列物理化学过程转变成合格的钢坯(成品),其主导反应是铁熔体中碳的氧化去除(并将其他有害杂质去除),碳由约4.3%降低至约0.1%的水平。炼钢的基本操作程序如图2所示。系统的输入为一定温度的液态生铁,输出的为温度和成分合格的钢液^[6]。



图2 转炉炼钢基本操作程序

炼钢过程高效化的基本指标是铁水转化为合格钢坯的速率,可按年转化速率 G (万 t/a)表示;或按其主要的化学反应——铁基熔体中的脱碳反应,折算得出的平均脱碳速率 r_c (%/min)和以整个冶炼周期为脱碳时间计算的表观平均脱碳量 v_c (kg/min)。

表1为新兴铸管炼钢厂近十余年来与炼钢效率有关的技术指标的变化。

表1 炼钢技术指标

年 份	转化速率 G /万 t·a ⁻¹	平均出钢量 T /t·炉 ⁻¹	平均冶炼周期 τ /min·炉 ⁻¹	吹炼时间 τ_{op} /min	平均脱碳速率 r_c /‰·min ⁻¹	表观平均脱碳量 v_c /kg·min ⁻¹
1990	18.4	10	40	16	0.26	14.7
1996	38.1	12	35	15	0.28	30.5
2003	116.0	19.5	22	12	0.35	92.7
2003/1990	6.3	1.95	1.82	1.33	1.35	6.3

本文以碳氧反应为例来研究炼钢高效化过程中的多尺度结构。

3 微观尺度结构

如前所述,炼钢过程的基本化学反应是熔池中的碳被氧化去除,其反应式为:



该式描述的是本征化学反应^[7],可以认为是不考虑传质、边界、操作、工艺等因素的均匀体系的反应,也可以认为是微观的反应。

在炼钢温度($T = 1827K$)下,熔池中碳氧本征化学反应的标准吉布斯自由能变化为 $\Delta G^\circ = -22186 - 38.386T = -92.317(kJ/mol)$,反应具有很好的热力学条件。

研究表明碳氧本征反应为一级反应,反应速率表达式为:

$$dC_{[C]}/d\tau = kC_{[C]} \quad (2)$$

式中 $C_{[C]}$ ——熔池中碳的质量百分浓度, %;

τ ——时间, s;

k ——本征化学反应的速率常数,遵循阿累尼乌斯方程:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3)$$

式中 A ——频率因子;

E_a ——活化能, J/mol;

T ——熔池温度, K;

R ——气体常数, J/(mol · K)。

熔池中碳氧反应的 E_a 在 80~90 kJ/mol, 经计算在炼钢温度下(1873 K)碳氧本征化学反应应将 $[C]$ 从 3.8% 降到 0.06% 的水平只需要 1 s 左右, 与整个吹炼时间(如表 1)相比, 本征化学反应的速度非常快。可以看出, 在炼钢温度下, 碳氧本征化学反应不是控制环节。显示出现在当前氧气转炉高效化的情况下, 在大于分子、原子尺度(0.1~1 nm)范围外存在着的更大的结构和效应, 这些结构导致了碳氧反应速率比本征化学反应速率低得多。

4 介观尺度结构

长期的研究指出, 氧气转炉炼钢脱碳反应速率远大于熔池中的传质速率。吹炼初期铁液中碳的浓度较高, 氧的传质是脱碳反应的控制环节; 随着炼钢的进程, 熔池中碳的浓度逐渐降低, 碳的传质随着浓度的降低而减弱, 控制环节转向碳的传质^[3]。在反应区附近的熔体中的传质速率表征着炼钢过程脱碳速率。相应的脱碳速率(传质)的积分形式为^[8]:

$$\ln \frac{C_{[O]} - C_{[O]}^b}{C_{[O]}^0 - C_{[O]}^b} = -k_m \tau \quad (4)$$

式中 $C_{[O]}$, $C_{[O]}^b$, $C_{[O]}^0$ ——分别为熔池中氧浓度、平衡氧的浓度和初始氧浓度(质量), %;

k_m ——碳氧在熔池中的表现传质系数。

式(4)描述了炼钢过程的如下景象: 假定在熔体中氧的浓度是均匀的, 在反应界面的附近有一边界面, 在反应界面上本征化学反应速率极高, 达到了化学平衡。这种反应边界层的模型体现的是一种介观尺度的结构, 在所论现象中大约是 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ m 的尺度。考虑到传质和化学本征反应, 计算可得将碳从 3.8% 降至 0.06% 所需要的时间为 7 min 左右, 是整个吹炼时间的一半。因此, 可以看出, 肯定还有更宏观的因素影响转炉炼钢脱碳的速率。

5 单元操作尺度结构

研究表明边界面中的表现传质系数 k_m 取决于熔体中的传质系数 β (m/s) 和单位熔体所具有的反应界面面积 F/V (m⁻¹), 即:

$$k_m = \beta \frac{F}{V} \quad (5)$$

式(5)表征出炼钢过程中存在着更大尺度的结构及其效应, 即反应表面积 F 和熔体的体积 V , 特别是单位体积熔池所具有的反应面积 F/V 的重要影响。

在新兴铸管炼钢厂当前条件下, 熔池质量为 19.5 t, 熔池体积约为 2.57 m³。考虑平静的钢—渣界面反应中 $F/V = 0.685 \text{ m}^{-1}$, 按平均表现脱碳量 $v_c = 92.7 \text{ kg/min}$ 计算, 每分钟平均产生 CO 气泡体积为 1061 m³, 是钢液体积的 413 倍。因此, 实际的反应和熔池中的搅拌极其强烈, 加之高速氧气射流的冲击以及适当的低吹气体搅拌, 炼钢脱碳过程中的熔池处于乳化状态, 即钢液—气体—炉渣充分混合, F/V 值比平静熔池大数十甚至上百倍。这也是顶底复吹转炉炼钢效率高于顶吹转炉炼钢效率, 顶吹转炉炼钢效率高于平炉炼钢效率的主要原因^[9]。

可以看出, 在式(5)中, F/V 的影响远大于 β 的影响, 体现出熔池整体乳化的效应^[10], 即存在着单元操作尺度结构, 其尺度大约是 10^0 m 数量级。

6 装备级尺度结构

为了提高生产率 G (万 t/a), 可采取两种措施:

(1) 增大“管径”。如表 1 所列, 新兴铸管炼钢厂炉容量由 10t 扩大至 19.5t, 扩大了近一倍。

(2) 加快物质转化速率。现代氧气转炉炼钢已达到了很高的生产效率, 但仍然采用间歇式的操作。如表 1 所示, 新兴铸管炼钢厂年平均冶炼周期缩短, 生产节奏提高了 1.8 倍, 达到了非常高的水平。

表 1 数据表明, 由生铁转化为钢液的主导反应——脱碳速率并没有与生产率同步提高, 特别是冶炼周期的时间构成中非吹炼时间由 24min 减至 10min, 所占比例由 60% 减至 45%, 这表明在脱碳操作之外还存在着不可忽略的重要效应。

对新兴铸管炼钢厂操作进一步研讨指出, 炼钢作业率的改善、机械装备和自动化水平的提高、炉龄的长寿 (由 289 炉次提高至 2420 炉次)、管理水平的提高等都有重要的贡献。这显示出装备级结构的效应, 其尺度大约是 10^1 m 的数量级。

通过以上对新兴铸管炼钢厂为例的定量讨论可知, 装备级结构的效应也非常重要。炼钢生产效率的进一步提高, 冶炼周期的缩短, 该层次结构的效应将更加重要。

7 结论

将时空多尺度结构及其效应应用于炼钢高效化脱碳过程中, 可以得出以下结论:

(1) 整个炼钢高效化过程实际是由不同的尺度结构构成的, 包括微观尺度、介观尺度、单元操作级尺度、装备级尺度和工序级尺度, 概括如图 3 所示。

(2) 每个尺度都有自己独立的研究内容, 但相邻尺度间存在着密切的关联。研究相邻尺度间甚至是跨尺度间的相互关系是研究多尺度效应的关键。

(3) 利用建立起来的时空多尺度模型可以指导更进一步高效化过程。

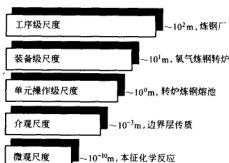


图 3 炼钢高效化过程的时空多尺度结构

参考文献

- 李静海, 葛蔚. 过程工业中的多尺度效应及离散化单元模拟. 化学进展, 1999, (5): 11~15
- Li J, Kwauk M. Multi-scale methodology for process engineering. Progress in Natural Science, 1999, (9): 1073
- 李静海. 化学工程中复杂系统的多尺度模拟及离散化仿真. 见: 第 139 次香山科学会议——物质转化过程中的多尺度效应. 中国科学院化工冶金研究所编, 2000: 63 (内部资料)
- Jacques Villiermaux. New horizons in chemical engineering. In: 5th World Congress of Chemical Engineering, San Diego, 1996, July 14 (特邀报告)
- 殷瑞钰. 钢铁工业与过程工程——冶金过程工程. 见: 第 190 次香山科学会议——过程系统中的复杂系

统, 2002(内部资料)

- 6 李士琦, 高俊山, 王政, 编. 冶金系统工程. 北京: 冶金工业出版社, 1992; 13
- 7 韩其勇. 冶金过程动力学. 北京: 冶金工业出版社, 1983; 18
- 8 黄希枯. 钢铁冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 2002; 369
- 9 陈家祥. 钢铁冶金学(炼钢部分). 北京: 冶金工业出版社, 1990; 140
- 10 [德]奥特斯 F, 著. 钢冶金学. 倪端明, 张圣弼, 项长祥, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1997; 316

转炉炼钢脱碳过程的非平衡态热力学模型

程云霞 储少军

(北京科技大学)

摘 要: 本文利用不可逆热力学理论,建立了转炉炼钢脱碳过程的非平衡态热力学模型,该模型描述了整个冶炼过程中脱碳速度的台阶形特征和回锰现象。脱碳过程的不可逆热力学速度方程可表示为 $d[\%C]/dt = 2.22 \times 10^{-4} A_1/T - 1.23 \times 10^{-5} (A_1/T)^2$, 钢水中锰含量的变化可表示为 $d[\%Mn]/dt = -3.6 \times 10^{-4} A_2/T + 1.994 \times 10^{-5} (A_2/T)^2 - 2.74 \times 10^{-7} (A_2/T)^3$ 。模拟计算结果表明,不可逆热力学可以应用于远离平衡态的反应体系。对转炉炼钢生产实际的过程控制提供了新的理论和方法。

关键词: 转炉炼钢 脱碳 不可逆过程热力学

NONEQUILIBRIUM THERMODYNAMICS MODEL FOR CONVERTER LIQUID STEEL DECARBURIZATION PROCESS

Cheng Yunxia Chu Shaojun

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Based on thermodynamics of irreversible process theory, nonequilibrium thermodynamics model for converter steelmaking decarburization process is developed. The model describes step characteristic of decarburization velocity for process and remanganesian phenomenon. Thermodynamics of irreversible speed equation in decarburization process can express $d[\%C]/dt = 2.22 \times 10^{-4} A_1/T - 1.23 \times 10^{-5} (A_1/T)^2$, the variety of Mn content in liquid steel can express $d[\%Mn]/dt = -3.6 \times 10^{-4} A_2/T + 1.994 \times 10^{-5} (A_2/T)^2 - 2.74 \times 10^{-7} (A_2/T)^3$. The effect of simulating calculation makes konw that thermodynamics of irreversible can be applied to reacting systems far from equilibrium. The model offers the actual converter steelmaking process for new theory and means.

Keywords: converter steelmaking decarburization thermodynamics of irreversible processes

1 引言

冶金过程是多相相互作用的体系,在多数情况下反应速度很快甚至不断加强,说明整个反应过程在本质上仍是远离平衡态的。炼钢过程中脱碳反应特别重要,至今已经有许多关于脱碳反应热力学和动力学的报道^[1~3]。由于过程的复杂性和多阶段性,很难确定其动力学行为。以往对脱碳过程动力学研究的工作分为两个方面,一是基于质量作用定律建立动力学模型,模型只考虑到熔体组分的转移和分配;二是根据实际反应过程建立的经验模型。本文应用不可逆热力学理论对转炉脱碳过程进行描述。对于开放体系,当边界条件迫使体系离开平衡态时,宏观不可逆过程随即开始,由于热力学力是产生热力学流的原因,当热力

学力和热力学流都不为零时,可以认为热力学流是热力学的某种函数^[4]:

$$J=J(X) \quad (1)$$

对于化学反应热力学流 J 为反应速率 ω , 热力学力 $X = \frac{A}{T}$ 。 A 为化学反应亲和势, 用以描述反应偏离平衡状态的程度, $A = -\Delta G$ 。 $\Delta G = RT \ln \prod a_k^{V_k} / K$, 其中 a_k 、 V_k 分别为参加反应物质 k 的活度和该物质的化学计量数, K 为该反应的平衡常数。

化学反应过程一般应属于非线性非平衡态热力学的研究范畴。将式(1)对热力学平衡态做泰勒展开^[5], 得到如下形式:

$$J = L_1 X + L_2 X^2 + L_3 X^3 + \dots = L_1 \frac{A}{T} + L_2 \left(\frac{A}{T} \right)^2 + L_3 \left(\frac{A}{T} \right)^3 + \dots \quad (2)$$

2 模型假设与构造

2.1 转炉炼钢脱碳过程

脱碳反应是在钢液和 CO 气体之间进行的界面反应。氧气转炉中, 由于气流的强烈搅动, 形成了有充分接触面积的气—渣—金属的乳化液, 为碳氧反应提供了足够大的反应界面。

氧气转炉炼钢过程实际的脱碳速度是“两头慢, 中间快”(见图 1^[6]), 故将炼钢过程分为前、中、后三个阶段。在前期开吹时, 由于铁水温度低, 以硅、锰氧化为主, 使脱碳反应受到了抑制。硅的氧化速度由快变慢, 而脱碳速度由慢变快。在熔炼初期硅就被氧化到万分之一以下, 在其后几乎不从炉渣还原, 此时脱碳速度达到最大值。中期钢水温度上升, 脱碳反应激烈进行, 其速度持续很高, 几乎为定值。这时, 供给的氧几乎 100% 消耗于脱碳, 脱碳速率与供氧强度成正比。到吹炼后期, 脱碳反应继续进行, 但钢水中碳的浓度已很低, 脱碳速度随钢中碳含量的减少而不断降低。钢液中硅、锰含量的变化如图 2 所示^[7]。

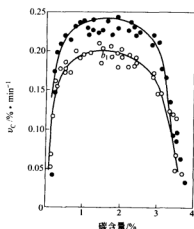


图 1 转炉炼钢脱碳速度随碳含量的变化

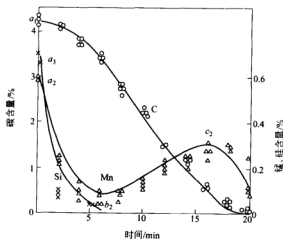


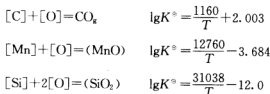
图 2 钢水成分随时间的变化

2.2 模型假设

在建立转炉内多相反应数学模型时,考虑到各熔融相的搅拌,做了如下假设:(1)炉体内金属和渣中各组分浓度均匀,温度均匀;(2)不考虑钢液烧损,钢液和熔渣质量不变;(3)顶吹转炉吹入的氧气分为两部分:一部分进入渣中,另一部分进入钢液,以氧化钢液中杂质或提高钢液中氧的浓度;(4)排放的炉气均为一氧化碳。

2.3 数值模型与计算

在建立钢水脱碳过程模型时,碳、硅、锰氧化反应是冶炼过程的主要热源。估计钢液中的氧浓度和熔池温度考虑的钢液中进行的主要反应及其平衡数据如下^[8]:



对于脱碳反应,其化学反应亲和势可表示为:

$$\frac{A_1}{T} = R \ln \left(\frac{K_1 a_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}}} \right) = R \ln (K_1 [\% \text{C}] [\% \text{O}])$$

设CO的分压力近似等于外界压力, $p_{\text{CO}} = 1$ 。金属液中[C]和[O]选标准状态下的1%(质量)溶液为标准态,设碳氧活度系数的关系为 $f_{\text{C}} f_{\text{O}} = 1$ ^[6]。选取图1、图2中脱碳反应起始点 a_1 和脱碳速度最大点 b_1 的实验数据来确定唯象系数。得到脱碳速度的二阶泰勒展开式为:

$$v_{\text{C}} = -\frac{d[\% \text{C}]}{dt} = -2.22 \times 10^{-4} \frac{A_1}{T} + 1.23 \times 10^{-5} \left(\frac{A_1}{T} \right)^2 \quad (3)$$

同理对于脱锰反应,其化学反应亲和势可表示为:

$$\frac{A_2}{T} = R \ln \left(\frac{K_2 a_{\text{MnO}}}{a_{\text{MnO}}} \right) = R \ln \left(\frac{K_2 [\% \text{Mn}] [\% \text{O}]}{a_{\text{MnO}}} \right)$$

金属液中的[Mn]、[O]选标准状态下的1%(质量)溶液为标准态, $f_{\text{Mn}} = f_{\text{O}} = 1$ 。在冶炼过程中随着渣中氧化亚锰浓度逐渐降低,而熔渣碱度的增加,氧化亚锰的活度系数增加,故设渣中 a_{MnO} 为一定值。取反应初始点 a_2 、金属液中锰浓度的第一个最低点 b_2 和回锰中锰浓度的最高点 c_2 的实验数据来确定唯象系数,得到脱锰反应速度方程的三阶泰勒展开形式:

$$v_{\text{Mn}} = -\frac{d[\% \text{Mn}]}{dt} = 3.6 \times 10^{-4} \frac{A_2}{T} - 1.994 \times 10^{-5} \left(\frac{A_2}{T} \right)^2 + 2.74 \times 10^{-7} \left(\frac{A_2}{T} \right)^3 \quad (4)$$

对于脱硅反应,其化学反应亲和势表示为:

$$\frac{A_3}{T} = R \ln \left(\frac{K_3 a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{SiO}_2}} \right) = R \ln \left(\frac{K_3 [\% \text{Si}] [\% \text{O}]^2}{a_{\text{SiO}_2}} \right)$$

由于硅在冶炼初期反应完毕,此时还未形成较高碱度的熔渣,设脱硅全过程的 $a_{\text{SiO}_2} = 1$, $f_{\text{Si}} = 1$,并取脱硅反应初始点 a_3 的实验数据确定唯象系数,得到脱硅速度方程的一阶泰勒展开形式:

$$v_{\text{Si}} = -\frac{d[\% \text{Si}]}{dt} = 2.66 \times 10^{-5} \frac{A_3}{T} \quad (5)$$

钢液中氧浓度的变化方程:

$$\frac{d[\%O]}{dt} = I_m - I_C - I_S - I_{Mn} \quad (6)$$

式中 I_m, I_C, I_S, I_{Mn} ——分别为单位时间内进入钢液中的氧和单位时间内用于脱碳、脱硅、脱锰的氧, I_C, I_{Mn}, I_S 分别与对应时刻的反应速度成正比。

3 计算结果与分析

将式(3)~式(6)有限差分,得到任意时刻脱碳、脱锰、脱硅反应速度及对应的钢液中的碳、锰、硅、氧浓度。

图3为转炉脱碳速度随碳浓度的变化曲线,该变化过程与实验数据吻合,说明了供氧强度对脱碳速度的影响。前期脱碳速度都很低,吹入的氧气主要用于钢液中硅、锰的氧化。当硅含量很低时,脱碳速度达到了最大值。如果增大供氧强度,中期脱碳速度将显著增加。

图4为钢液中锰浓度随时间的变化曲线。与硅相似,钢液中锰也很容易被氧化。在吹炼前期锰剧烈氧化到一定程度后,随着渣中CaO含量的增加,(MnO)呈自由状态。在吹炼后期炉温升高后,(MnO)被还原,钢液中锰含量升高。

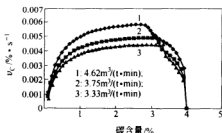


图3 不同供氧强度下转炉炼钢脱碳速度随碳浓度的变化

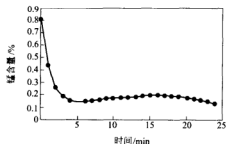


图4 钢液中锰含量的变化

4 结论

非平衡态热力学能够描述转炉炼钢脱碳过程中脱碳速度随时间的变化和冶炼过程中的回锰现象。提高供氧强度会使中期脱碳速度明显提高,但后期钢液中的溶解氧相应增加。

参考文献

- 1 Яковлев ЮН, Учитель ЛМ, Рыдванская ТВ. Металлы, 1990, (5); 15
- 2 Яковлев ЮН, Рыдванская ТВ. Изв. вуз. Чер. Metallургия, 1989, (12); 132
- 3 Яковлев ЮН. Металлы, 1991, (6); 197
- 4 李如生. 非平衡态热力学和耗散结构[M]. 北京:清华大学出版社, 1986
- 5 翟玉春, 王锦霞. 液金两相氧化锰还原的不可逆过程热力学研究. 金属学报, 2004, 40; 305
- 6 曲英. 炼钢学原理. 北京:冶金工业出版社, 1994
- 7 张玉柱. 钢铁冶金过程的数学解析与模拟. 北京:冶金工业出版社, 1997
- 8 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册. 北京:冶金工业出版社, 1984

基于转炉炉气在线分析的 钢液碳含量和温度预报模型

李修安 成国光 张 鉴 高文芳 袁伟霞

(北京科技大学)

(武汉钢铁公司)

摘 要:利用炉气在线分析技术,建立了转炉钢液碳含量和温度预报模型,并根据模型在 Visual C++ 环境下开发出了相应的应用软件,同时对模型进行了验证。结果表明,碳平衡模型在 $0.1 \leq [\%C] \leq 0.3$ 范围内,绝对误差在 $\pm 0.02\%$ 以内,预测值与实际值的符合率达到了 71.4%;而 C-O 反应平衡模型预测钢水温度的预测值则受炉气成分波动影响较大。

关键词:转炉 钢液 炉气分析 碳温预报

MODELS FOR DETERMINATION OF CARBON CONTENT AND TEMPERATURE IN MOLTEN STEEL BATH ON THE BASIS OF ON-LINE ANALYSIS OF EXHAUST GAS FROM LD CONVERTER

Li Xiuan Cheng Guoguang Zhang Jian

(University of Science and Technology Beijing)

Gao Wenfang Yuan Weixia

(Wuhan Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract:Based on on-line analysis of exhaust gas from LD converter, the models were established for continuous determination of carbon content and temperature in molten steel bath. With these models, a software of application has also been developed in the Visual C++ environment. After testing, it showed that in the field of carbon content between 0.1% and 0.3%, the carbon-balance model had a hit rate of 71.4% within the precision of 0.02%. However, the determination value of C-O reaction equilibrium model for bath temperature was subject to the fluctuation of contents of waste gas.

Keywords:LD converter molten steel bath analysis of exhaust gas determination of carbon content and temperature

1 引言

利用炉气在线分析进行钢液碳含量和温度连续预报是实现转炉全程动态控制的重要基础。此技术于 20 世纪 60 年代由法国钢铁研究院提出^[1],至今已在国外许多大中型钢厂得到广泛应用,而我国仅处于起步阶段^[2]。

到目前为止,冶金学者提出了多种基于炉气在线分析的碳含量预报模型,主要有碳平衡模型、转炉后期碳指数模型以及曲线拟合模型等^[3,4]。碳指数模型和曲线拟合模型都是基于转炉后期冶炼平稳的假设,将脱碳速率作为熔池碳含量的一元函数。其不足是,将因素关

系简单化——脱碳速率不仅仅是熔池碳含量的函数,同时还与枪位、氧压以及氧流量等其他操作因素有关。这些模型在低碳钢($[\%C] < 0.1$)领域命中率较高,在中高碳($[\%C] \geq 0.1$)领域则达不到要求。碳平衡模型基于转炉中碳的质量守恒,较少涉及转炉具体的脱碳反应细节和经验参数,因而具有普适性,在国外得到了较多的应用^[3]。一些文献对碳平衡模型进行了深入的研究^[1,3,5],但模型的详细细节并没有进一步报道,因此有必要对碳平衡模型进行进一步的消化和吸收。

温度预报模型主要是转炉热量平衡模型^[6,7]。这些模型对铁氧化热、转炉热损失以及炉渣吸热等难以用理论解决的热量部分主要采用数据统计或人工智能的方法,来希望获得一个比较稳定的经验值,以此简化计算。本文在前人的基础上,基于转炉后期脱碳反应接近平衡的假设,提出了一个新的模型——化学平衡法温度预报模型。

因此,本文的工作是,结合国内某钢厂的具体操作工艺,建立了碳平衡模型,同时进一步提出了新的化学平衡法温度预报模型,并编制了相应的应用软件,以及对模型的预测结果进行验证。

2 模型建立

2.1 炉气分析系统概述

炉气分析系统一般由三部分组成:气体取样部分、气体分析仪和控制计算机,如图1所示。气体取样部分主要由取样探头、输运管道和冷却除尘设备组成,取样探头一般有两个,由PLC控制,轮流工作,休息的一个要及时用高压气体反吹,以免被灰尘堵塞。气体分析仪一般是质谱仪。其响应时间小于3s,测量相对误差只有0.1%,完全满足了目前在线分析的需要。控制计算机接收废气成分和流量数据,由相应的模型进行计算并输出预报或控制信息。

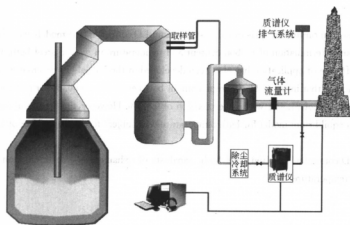


图1 炉气分析系统示意图

利用炉气预报钢液碳温是一种间接方法,预报结果不能与转炉实际情况同步,而是存在一定的滞后时间。滞后时间由三部分组成^[8]:(1)炉气从炉口至取样点的输运时间;(2)废气样品从取样点到气体分析仪的输运时间;(3)气体分析仪的相应时间。其中,(2)是限制性环节。Hei-ichiro Iso等人曾经在高温下比较不同气体流量情况下的滞后时间差异^[9],认为在

流量差别不大的情况下,滞后时间可视为恒定。滞后时间是影响预报准确性的一个很重要的因素,一般都在 15s 左右,对模型准确性的影响是可以接受的。

2.2 钢液碳含量预报模型

钢液中碳被氧化后,以 CO 、 CO_2 气体的形式从废气系统中排出,根据碳平衡关系,可以得出某一时刻钢水中碳含量的计算公式为:

$$[\text{C}\%]_t = \frac{W_{\text{C},\text{in}} - W_{\text{C},\text{out}}}{W_{\text{Metal},t}} \times 100 \quad (1)$$

式中 $W_{\text{C},\text{in}}$ ——进入钢水中的总碳量,包括铁水、废钢以及碳酸盐中所含碳量;

$W_{\text{C},\text{out}}$ ——从废气管道排出的总碳量;

$W_{\text{Metal},t}$ —— t 时刻钢水总质量。

$W_{\text{C},\text{out}}$ 根据炉气信息可以求得:

$$W_{\text{C},\text{out}} = \int_0^t v_{\text{C}} dt \quad (2)$$

$$v_{\text{C}} = kQ_{\text{废}}(\text{CO}\% + \text{CO}_2\%) \quad (3)$$

式中 v_{C} ——钢水脱碳速率, kg/s ;

$Q_{\text{废}}$ ——废气流量(标态), m^3/s ;

k ——气体体积质量转换系数, $k = 12/22.4 \text{ kg/m}^3$ (标态)。

在实际应用中,须将公式离散化,设 $v_i = [kQ_{\text{废}}(\text{CO}\% + \text{CO}_2\%)]_i$, 到 t_n 时刻一共有 n 个数据点,采用梯形法进行数值积分,同时考虑到系统滞后时间,则:

$$W_{\text{C},\text{out}} = \frac{\Delta t}{2} \sum_{i=2}^n (v_{i-1} + v_i) + v_n \tau \quad (4)$$

式中 τ ——系统滞后时间。

这里用 v_n 近似表示 $t_n \sim t_n + \tau$ 这段时间内的脱碳速率,如图 2 所示。

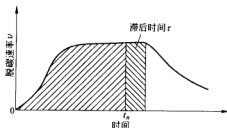


图 2 脱碳速率随冶炼时间的变化

2.3 化学平衡法温度预报模型

基于转炉后期碳氧反应接近平衡的假设,用化学平衡的方法预报钢液温度:



$$T = \frac{17410}{15.58 - \ln \frac{p_{\text{CO}} x_{\text{CO}}}{x_{\text{CO}_2} f_{\text{C}} [\% \text{C}]}} \quad (5)$$

式中 T ——钢液温度, K ;

x_{CO} ——炉中气体的 CO 体积分数;

x_{CO_2} ——炉中气体的 CO_2 体积分数;

p ——炉中气体压强;

f_c ——钢液中碳活度系数。

这里最关键的一点是,炉口吸入空气中的 O_2 与 CO 要发生反应,因此,炉气中的 CO 和 CO_2 含量并不是转炉中脱碳反应产生的 CO 和 CO_2 。炉中产生的 CO 、 CO_2 以及其他气体的体积为:

$$Q_{CO_2}^F = Q_{CO_2}^{F_s} - 2 \times (Q_{O_2}^{ir} - Q_{O_2}^{F_s}) \quad Q_{CO}^F = Q_{CO}^{F_s} + 2 \times (Q_{O_2}^{ir} - Q_{O_2}^{F_s}) \quad (6)$$

$$Q_{nr} = Q^{F_s} - Q_{CO}^F - Q_{CO_2}^F - Q_{O_2}^{ir} - Q_{O_2}^{F_s}$$

$$x_{CO} = \frac{Q_{CO}^F}{Q_{CO}^F + Q_{CO_2}^F + Q_{nr}} \quad x_{CO_2} = \frac{Q_{CO_2}^F}{Q_{CO}^F + Q_{CO_2}^F + Q_{nr}} \quad x_{nr} = \frac{Q_{nr}}{Q_{CO}^F + Q_{CO_2}^F + Q_{nr}} \quad (7)$$

式中 $Q_{CO_2}^F, Q_{CO}^F$ ——炉中脱碳反应产生的 CO_2 和 CO 量(标态), m^3 ;

$Q_{CO_2}^{F_s}, Q_{CO}^{F_s}, Q_{O_2}^{F_s}$ ——废气中的 CO_2 、 CO 和 O_2 量(标态), m^3 ;

$Q_{O_2}^{ir}$ ——吸入的空气中的 O_2 量(标态), m^3 ;

Q_{nr} ——炉中其他气体的量(标态), m^3 ;

$Q_{N_2}^{ir}$ ——吸入的空气中的 N_2 量(标态), m^3 。

$[\%C]$ 采用前面碳平衡模型的预测结果, f_c 可由 Chipman 公式^[10]求得:

$$\lg f_c = 0.1666[\%C] - 0.01585[\%C]^2 + 0.9613 \times 10^{-7}[\%C]^3 (T - 273) + 3.0246 \times 10^{-5}[\%C](T - 273) \quad (8)$$

3 软件设计

基于以上模型,开发出了基于炉气在线分析的应用软件。软件采用了小型企业监控软件的基本设计思想^[11],即分为前台界面显示部分和后台数据采集与传输部分。后台数据采集及控制程序通过对板卡的读写达到对数据读入和写出功能;前台显示界面通过与后台数据采集及传输程序共享数据单元方式或传递数据方式,得到实时采集的数据,进行处理并在屏幕上加以显示。其结构如图3所示。

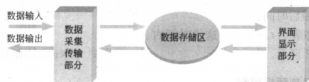


图3 工业监控软件基本结构

软件在 VC 环境下开发,采用多线程技术很好的实现了上述思想,三个线程并行工作,分别是:主界面线程、质谱仪线程和流量线程。

这样做的好处是:在数据采集量比较大,速度比较快,而界面线程又有大量循环计算时,可以避免后台数据采集因前台界面工作繁忙而产生丢漏数据现象,同时前台界面也不会因为后台采集数据程序繁忙而导致响应过慢。

除进行在线预报之外,软件还实现了读取历史数据进行分析、图形化显示结果、数据备份、报表打印以及软件密码保护等功能。

图4所示的是软件用图形显示某一炉的冶炼情况。

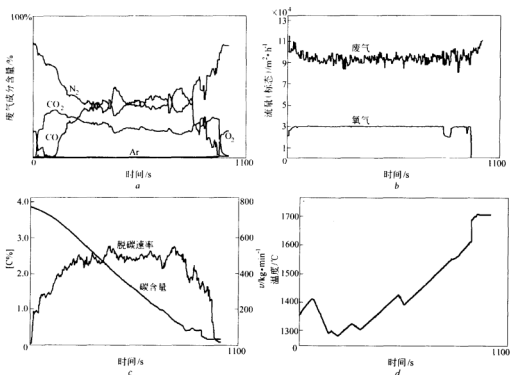


图4 软件显示转炉冶炼情况

- a 废气成分随冶炼时间变化曲线; b 废气、氧气流量随时间变化曲线;
c 碳含量、脱碳速率随冶炼时间变化曲线; d 熔池温度随冶炼时间变化曲线

4 结果与分析

下面是从某钢厂取得的 16 炉数据进行分析验证的情况。

图 5 所示的是利用碳平衡法预测碳含量与实际情况比较。在所比较的 16 炉数据中,碳预测精度绝对误差在 $\pm 0.05\%$ 的炉次有 12 炉,占 75%,而在 $0.1 \leq [C] \leq 0.3$ 范围内,并且绝对误差在 $\pm 0.02\%$ 以内,模型预测值与实际值符合率为 71.4%。碳预测误差除受前面提到的初始废钢碳含量误差和累积误差的影响外,冶炼平稳性也有一定的影响,如果发生喷溅等事故,会对 W_{Metal} 和 $W_{C,out}$ 的计算带来一定的影响,因为很难找到一种规律去获得喷溅量。因此,碳平衡模型要得到很好的应用,冶炼平稳性是很重要的因素。

图 6 所示的是利用化学平衡法预测钢液温度与实际情况的比较。温度预测精度在 $\pm 20^{\circ}C$ 的炉次有 9 炉,占 56.2%,可见温度预测值与实际值的符合率不高,其主要原因是:(1)碳氧反应可能未达到平衡或接近平衡;(2)式中所用的钢水碳含量本身就是计算值,可能与实际值差别较大;(3)在冶炼不平稳的情况下,炉气成分极易出现波动,使得计算温度值出现波动,如图 7 所示。计算温度值突然从 $1480^{\circ}C$ 降到了 $1250^{\circ}C$ 以下,然后又回升到 $1550^{\circ}C$ 附近,这使得操作员判断钢液温度出现困难,因此严格控制冶炼平稳性是十分重要的。

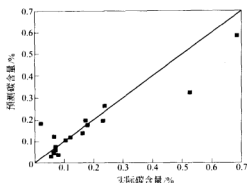


图5 碳平衡模型的预报结果

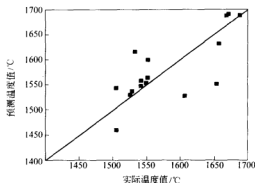


图6 化学平衡模型的预报结果

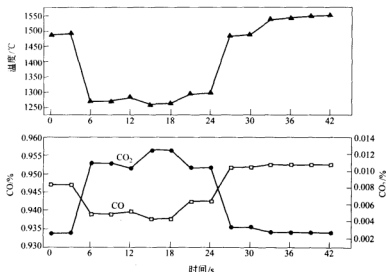


图7 温度预测随气体成分波动情况

5 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 基于转炉中碳的质量守恒,建立了钢液碳含量预报模型,通过对 16 炉实际生产数据进行验证,在 $0.1 \leq [\%C] \leq 0.3$ 范围内,并且绝对误差在 $\pm 0.02\%$ 以内,模型预测值与实际值符合率为 71.4%,预测精度受到初始误差、累积误差和冶炼平稳性的影响。

(2) 基于转炉后期脱碳反应接近平衡的假设,建立了化学平衡法预测钢液温度模型,通过验证发现,在连续预测的情况下,预测值受炉气成分波动的影响比较大,因此严格控制操作稳定是很重要的。

(3) 开发了基于碳平衡模型和化学平衡模型的碳温预报软件,软件在 Visual C++ 下开发,采用多线程结构,实现了在线预报和离线数据分析等功能。

参 考 文 献

- 1 Dukelow DA, Simcic NF, Thomas CR. Continuous determination of bath carbon in the basic oxygen process. Iron and Steel Engineer, 1964, 41(10): 67~71
- 2 胡志刚, 谭明祥, 刘浏, 何平. 在 150t 转炉上用质谱仪进行钢水连续定碳. 钢铁研究学报, 2003, 15(4): 61~65
- 3 Jun-ichi Fukumi, Chihiro Taki, Toshio Hatanaka, Hidechiko Ogura. Development of refining control system in combined blowing converter based on exhaust gas information. 鉄と鋼, 1990, 76(11): 193~199
- 4 胡志刚, 何平, 刘浏, 谭明祥. 利用炉气分析进行转炉钢水连续定碳. 钢铁研究, 2003, (3): 12~15
- 5 Siegfried Köhle, Jan Reichel, Bernd Kleimt. Beobachtung des Entkohlungsprozesses anhand von Abgasmessungen. Stahl und Eisen, 1993, 113(6): 55~60
- 6 Takeshi Takawa, Katsumi Katayama, Ken Katohgi, Takashi Kuribayashi. Analysis of converter process variables from exhaust gas. Transaction ISIJ, 1988, 28(1): 59~66
- 7 胡志刚, 刘浏, 何平, 谭明祥. 利用炉气分析进行钢水连续定温. 见: 2003 年中国钢铁大会论文集·炼钢卷, 2003(内部资料)
- 8 张炳成. 炉外精炼的气相定碳与二次燃烧的研究:[学位论文]. 北京: 北京科技大学冶金学院, 1985
- 9 Hei-ichiro Iso, Yutaka Jyono, Michitaka Kanemoto, Yujiro Ueda, Toru Yoshida, Katsuyuki Isogami. Dynamic refining control by analysis of exhaust gas. Transaction ISIJ, 1987, 27(5): 351~359
- 10 Kuo-Chih Chou, Uday B Pal, Ramana G Reddy. A general model for BOP decarburization. ISIJ International, 1993, 33(8): 862~867
- 11 陈众, 方璐, 李楠. VC 环境下小型工业监控软件的开发. 计算机自动测量与控制, 2000, 8(5): 33~35

转炉脱磷—脱碳冶炼工艺 及其物流参数解析

卢春生¹ 陈 骥² 徐安军¹ 田乃媛¹ 邱 剑¹

(1 北京科技大学 2 宝钢工程技术有限公司)

摘 要:转炉脱磷—脱碳冶炼工艺是近年来兴起的采用两座转炉冶炼高质量钢种的新方法,本文依托宝钢股份公司炼钢厂 BRP 冶炼工艺为背景,分析比较转炉脱磷工艺与传统工艺的时间、温度、物质质量等物流参数的不同,最后得出采用转炉脱磷工艺冶炼,脱磷效果好,冶炼成本低,产品质量大大提高。

关键词:转炉 脱磷 物流参数

ANALYSIS ON THE MASS FLOW PARAMETERS OF THE BOF DEPHOSPHURIZATION PROCESS

Lu Chunsheng¹ Chen Ji² Xu Anjun¹ Tian Naiyuan¹ Qiu Jian¹

(1 University of Science and Technology Beijing

2 Baosteel Engineering and Equipment Co., Ltd.)

Abstract:“The duplex process of dephosphurization and decarbonization in double converter” is a new way that using two converters to produce high quality steel. This paper is based on the background of the “BRP Baosteel BOF Refining Process” in the Baosteel steel-making works. According to analyzing and comparing with the differences in the parameters of time, temperature and mass flow quantities between the duplex process and the traditional one, we come to a conclusion, with better of dephosphurization effect, decreasing of smelting cost and improvement of quality greatly.

Keywords: converter dephosphurization mass flow parameters

1 引言

随着用户对低成本生产高级钢,尤其是低硫、磷等高质量钢种的需求日益增加,进入 20 世纪 80 年代以后,日本学者首先提出了“分阶段精炼”的转炉炼钢新思想,即首先在一座转炉内进行铁水预处理操作,然后将处理后的铁水再兑入另一座转炉内进行脱碳、升温的转炉脱磷冶炼工艺。

由于在转炉内进行脱硫处理成本太高,宝钢目前采用此项工艺时首先在铁水预处理时进行脱硫,然后在转炉内进行脱磷。采用转炉脱磷工艺冶炼避免了一座转炉中喷吹时由于高温脱碳而造成的钢水回磷现象;同时,脱磷预处理在专用转炉内进行,反应容积大,速度快,效率高,还可以节省造渣剂用量等。

2 转炉脱磷—脱碳冶炼工艺的发展及现状

2.1 转炉脱磷工艺的发展状况及其在国内的生产实践

转炉脱磷冶炼工艺最先产生于日本,早在 1983 年,神户制钢就曾经采用过先在转炉中进行铁水预处理脱磷、脱碳操作,然后经过预处理的铁水再装入转炉内进行脱碳、升温^[1]。到 80 年代末 90 年代初,通过进行充分的技术评估和比较,这种“分阶段炼钢”的思想被认为是当代炼钢技术中具有革命性的成果,并逐渐在日本以及韩国等一些炼钢厂大规模实施。

现在日本住友金属和歌山厂、川崎制铁水岛厂、NKK 福山厂、新日铁室兰厂以及韩国浦项光阳厂等均已采用了转炉脱磷冶炼工艺进行大规模生产。我国宝山钢铁股份有限公司和上钢一厂都分别先后引进了此项工艺技术,股份公司更是从 2002 年开始进行自主的创新和开发,即 BRP(Baosteel BOF Refining Process)宝钢转炉脱磷—脱碳冶炼工艺的开发^[1]。通过一年多的生产实践,宝钢已采用 BRP 工艺生产了低磷和极低磷钢种,脱磷炉停吹磷含量大幅度下降,产品的磷含量降低,质量提高,而且已经形成了批量大生产的能力。

2.2 转炉脱磷工艺的原理及特点

在转炉脱磷—脱碳双联法冶炼工艺中,两台复吹转炉中的一台作为脱磷炉,进行铁水脱磷预处理操作;另一台作为脱碳炉,接受来自脱磷炉的低磷铁水进行脱碳、升温。脱碳炉产生的炉渣还可以作为脱磷炉的脱磷剂,从而减少石灰消耗,达到稳定而快速的精炼效果,如图 1 所示^[2]。

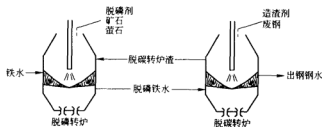


图 1 转炉脱磷—脱碳冶炼工艺示意图

与混铁车内或铁水包中进行的铁水预处理相比,脱磷预处理在转炉内进行的优点是转炉的容积大,反应速度快,效率高,吹氧量较大时不易发生严重的喷溅现象,动力学条件好,也不存在鱼雷车和铁水包中脱磷时温降大、处理时间长等问题,有利于生产超低磷钢,尤其是中高碳的超低磷钢。

3 转炉脱磷冶炼工艺物流参数的解析

3.1 转炉脱磷工艺脱磷炉和脱碳炉的操作条件和特点(表 1)

表1 转炉脱磷工艺脱磷炉和脱碳炉的操作条件和特点

转 炉	脱 磷 炉	脱 碳 炉
炉容量	300t	300t
氧枪类型	专用脱磷枪和新型的转炉副枪探头	常规氧枪或脱碳专用氧枪
顶吹工艺	极低流量极高枪位的供 O_2 模式和氮氧间断吹炼	高枪位小流量顶吹 O_2 (标态 $2.8\sim 3.3m^3/(t\cdot min)$)
底吹条件	合适的底吹供气强度为 N_2 (标态 $0.05\sim 0.15m^3/(t\cdot min)$)	合适的底吹供气强度为 N_2 (标态 $0.05\sim 0.15m^3/(t\cdot min)$)
渣 料	BF渣($CaO-CaF_2$): $30\sim 60kg/t$	$(CaCO_3+MgCO_3-MnO)$: $10\sim 20kg/t$
吹炼时间	$10\sim 12min$	$\leq 15min$
吹炼温度	$1280\sim 1350^\circ C$	$1550\sim 1680^\circ C$

3.2 转炉脱磷冶炼工艺生产指标的运算

3.2.1 冶炼温度、时间物流参数的解析

为了研究转炉脱磷工艺与传统的TPC(鱼雷罐)^[3]中同时脱硫、脱磷的预处理模式在时间、温度等物流参数上的差异,主要分析了宝钢股份公司炼钢厂2003年7~9月和2004年2~5月的生产数据,采用对生产数据库进行查询分析和现场实测的方法,统计炉数5354炉,其中采用BRP工艺冶炼的为814炉。得出宝钢股份公司炼钢厂转炉脱磷预处理模式与传统模式在时间、温度上的关系,如图2和图3所示。

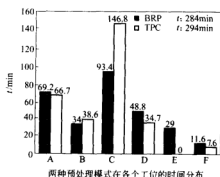
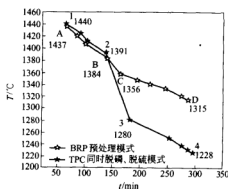


图2 两种处理模式在各个工位的时间分布图

A—高炉出铁时间;B—鱼雷罐前扒渣操作时间;C—鱼雷罐中脱硫、脱磷所需时间(含后扒渣);D—鱼雷罐到倒罐站—铁水包扒渣结束操作时间;E—铁水兑入脱磷转炉时间;F—铁水兑入脱碳转炉时间

图3 两种模式在各工位的降温示意图^[4]

A(1)—高炉出铁结束时刻铁水温度;B(2)—TPC中脱硫、脱磷开始时刻铁水温度;C(3)—TPC中脱硫、脱磷结束时刻铁水温度;D(4)—兑入脱碳转炉时刻铁水温度

从图2两种预处理模式从高炉出铁到铁水兑入脱碳转炉过程中各个工位的时间分布计算得出,宝钢第一炼钢厂采用BRP双联法预处理模式中,从高炉出铁到铁水兑入脱碳转炉过程所用的时间总和为284min,而采用TPC(鱼雷罐)同时脱硫、脱磷的铁水预处理操作过程所用的时间总和为294min。可见改造后的BRP工艺比传统的铁水“三脱”预处理工艺操

作时间相当,原因在于:虽然 BRP 工艺采用两座转炉操作,在时间上比传统流程多出了在转炉内进行脱磷的操作时间,但在传统的“三脱”预处理操作过程中,TPC(鱼雷罐)内进行脱硫、脱磷的操作时间大大增加了。造成这种状况的原因是 TPC(鱼雷罐)同时脱硫、脱磷产生大量的脱硫、脱磷渣,同时产生的大量处理废渣也对鱼雷罐扒渣增加了难度,所以在这个工序上铁水预处理模式所用的时间大大增加。

从图 3 两种预处理模式在各工位处理过程中的温降示意图计算得出,BRP 工艺从高炉出铁开始到铁水兑入脱碳转炉结束整个铁水预处理过程中,铁水的温度从 1437℃ 降到 1315℃,整个过程的温降为 122℃;而采用 TPC(鱼雷罐)模式整个铁水预处理过程中,铁水温度从 1440℃ 降到 1228℃,整个过程铁水温降为 212℃。可以看出,采用 BRP 冶炼模式进行铁水预处理操作过程的温降少 90℃,这样大大提高了入炉铁水的温度,为节约能耗、提高转炉炼钢温度的命中率提供了保障。

通过计算和图例分析得出,造成 TPC(鱼雷罐)脱硫、脱磷模式温度大大降低的主要环节是 TPC(鱼雷罐)脱硫、脱磷的过程。在这个过程中,铁水进行脱硫、脱磷操作要消耗大量的能量,这个过程处理时间长,温降增加;而采用 BRP 工艺冶炼恰恰能弥补这些方面的不足。首先,在转炉内进行脱磷操作,喷吹氧气可以补偿温降;其次,把脱磷环节移到转炉内进行,减少了在 TPC(鱼雷罐)中操作的预处理时间,使操作过程的时间缩短,避免了过多的能量损耗。

脱磷的热力学条件是在中低温下进行,在专用转炉内脱磷操作比在 TPC(鱼雷罐)中脱磷的温度低,适合脱磷的热力学条件,致使脱磷效率高,且能耗低,成本低。

3.2.2 转炉脱磷模式生产产量的运算

宝钢一炼钢 3 座 300t 顶底复吹转炉,炼铁厂年供应铁水量在 7.20~7.30Mt 左右,转炉炉龄设定为 6000 炉,采用 BRP 工艺冶炼时,当配对的两座转炉到达了其炉龄的一半时,两座转炉又可以调换其使用功能。每座转炉每年有两个修炉期,一个修炉期为 10 天,转炉车间每月检修一次,另有 3 天停修,所以转炉车间年工作日为 350 天,下面就以宝钢的实际生产经验计算不同生产条件下炼钢厂的生产情况。

L.D 冶炼的年产量公式:

$$Q_1 = \left(\frac{350 \times 1440}{t} - R \times 10 \times \frac{1440}{t} \right) \times 300$$

采用 BRP 工艺冶炼,当一个炉子处于修炉期,另一个炉子可以进行传统冶炼,BRP 工艺作业年产量公式:

$$Q_2 = \left(\frac{350 \times 1440}{t} - 2 \times R \times 10 \times \frac{1440}{t} \right) \times 300$$

转炉每年的修炉次数为:

$$R = \frac{A}{B} = \frac{350 \times 1440}{6000 \times t + 1440 \times 10}$$

式中 t ——平均冶炼周期, $t=41\text{min}$;

A ——转炉每年的工作时间;

B ——转炉修炉周期的作业时间;

6000——炉龄;

10——修炉期,天;

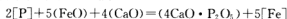
1440——每天作业时间, min。

由上式计算可知,宝钢一炼钢在高炉供应铁水 7.30Mt/a 的前提下,采用传统 LD 冶炼,转炉作业方式为“3 开 2”的生产条件下年产钢量可达 7.34Mt;当采用 BRP 工艺冶炼低磷钢种时,如果转炉采用“3 开 3”的作业方式,其中两座转炉配套使用作为 BRP 工艺冶炼,另外一台作为传统冶炼,在最大脱磷率为 49.7%的情况下,年产钢量可达 7.31Mt;当脱磷钢水的目标为 1.2Mt/a,即脱磷比下降到 16%以下时,采用“3 开 2.5”的作业方式,产钢量可以达到 7.9Mt/a。

综上所述,采用 BRP 工艺冶炼,虽然对产量存在一定的影响,但采用合理的方式组织生产,仍能较好地完成生产任务。在低磷钢水要求不高情况下,转炉的作业率可以根据铁水的供应量和低磷钢种的市场需求作相应的调整,所以转炉的产量仍有很大的提升空间。

3.2.3 两种预处理模式脱磷效果的比较

在鱼雷罐车中脱磷剂的主要组成为氧化铁皮和 CaO,在转炉中主要是通过喷吹纯氧,并添加一定的造渣料(生石灰)来实现,氧气喷入铁水后首先会氧化一部分铁水而生成 FeO,所以转炉脱磷和鱼雷罐脱磷的反应式为^[5]:



$$\lg K = \lg \frac{a_{4CaO \cdot P_2O_5}}{[\%P]^2 a_{FeO}^5 a_{CaO}^4} = \frac{40067}{T} - 15.06$$

脱磷反应的动力学速率式为:

$$r_p = -\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{k_p L_p}{L_p/k_s + L_p} \{ [\%P] - (P_2O_5)/L_p \}$$

按脱磷反应为一级反应进行数学解析,脱磷速度可以写为:

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A}{V} k ([\%P] - [\%P]_e)$$

由于 $[P]$ 。相对 $[P]$ 来说很小,可以忽略不计,于是可以简化为:

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A}{V} k [\%P] = \alpha [\%P]$$

式中 A——界面面积;

V——铁水体积;

k——反应速度常数;

$[\%P]_e$ ——平衡磷浓度。

文献资料得出实验公式^[6]:

$$\lg k = 0.90 \lg (\%CaO) + 1.11 \lg (\%FeO) - 3.610$$

根据鱼雷罐 CaO-FeO 系脱磷剂的组成成分计算,得到脱磷反应速度常数 $k=0.497$,假设渣铁界面反应渣全部上浮于铁液之上时,计算得到 $A/V \approx 0.147$,可以得到:

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A}{V} k [\%P] = 0.073 [\%P]$$

对上式积分可以得到鱼雷罐车脱磷的理想关系式为:

$$\frac{[\%P]_0}{[\%P]_t} = e^{0.073t}$$

由于两种预处理模式磷含量随时间变化的关系式为 $\frac{[\%P]_0}{[\%P]_t} = e^{\alpha t}$,对宝钢炼钢厂数据库

中的数据进行脱磷前后的计算,用 Origin 软件对数据进行曲线拟合,算出实际生产中鱼雷罐脱磷的 $\alpha=0.0437$,转炉脱磷的 $\alpha=0.2436$ 。

所以得到鱼雷罐车和转炉脱磷的在实际生产中的脱磷关系式为:

$$\frac{[\%P]_0}{[\%P]_t} = e^{0.0437t}, \quad \frac{[\%P]_0}{[\%P]_t} = e^{0.2436t}$$

根据以上公式,设定 $[\%P]_0 = 0.08$,可以绘制出转炉中脱磷的实际曲线和鱼雷罐车中脱磷的理想曲线和实际曲线如图 4 所示。

由图 4 脱磷预处理的最终磷含量随时间的变化关系可以看出,鱼雷罐车的平均处理时间为 23.5min,最终磷含量为 0.023%;而在转炉中脱磷的平均吹炼时间约为 11min,平均磷含量低于 0.01%,最低可达到 0.003%。可以看出,在转炉中脱磷的效果比在鱼雷罐车中脱磷的效果好,脱磷能力高,而且采用经过转炉脱磷的铁水进行吹炼,带入脱碳转炉内的磷含量低,避免了脱碳转炉采用大量精炼炉渣再进行脱磷的造渣作业,可以实行转炉少渣冶炼^[7],大大节省了造渣剂的用量,减少了铁损以及提高了钢水收得率,经济效益提高。

4 结论

通过上述分析可得到以下结论:

- (1) 采用转炉脱磷工艺冶炼,冶炼时间缩短,预处理的温降大大降低,致使入炉铁水的温度提高,节约了能耗,提高了转炉炼钢的效率。
- (2) 在专用转炉内脱磷比在 TPC(鱼雷罐)内脱磷反应的热力学和动力学条件好,脱磷效率高(脱磷炉的喷吹时间约为 11min),吹炼终点平均磷含量低于 0.01%,生产的产品磷含量大幅度下降,适合生产低磷、极低磷钢种。
- (3) 在实际生产中,传统冶炼和转炉脱磷冶炼可以协调进行,根据低磷钢种的需求,采用合理的方式组织生产,可以提高产量,满足要求。
- (4) 采用经过转炉脱磷的铁水进行吹炼,入脱碳转炉内的铁水磷含量很低,避免了脱碳转炉采用大量精炼炉渣再进行脱磷的造渣作业,可以实行少渣冶炼,节约成本,提高经济效益。

参考文献

- 1 杜锋. 铁水脱磷预处理工艺的发展. 上海金属, 1999, 6(21): 16~20
- 2 康俊, 陆志新, 蒋晓放, 等. 宝钢 BRP 技术的研究与开发. 见: 宝钢首届学术年会, 上海, 2004(内部资料)
- 3 刘浏. 转炉炼钢的技术进步. 炼钢, 2000, 15(5): 1~8
- 4 Masahito Suitoh, Kanji Aizawa, Masahiro Ariuoshi, et al. Kawasaki Steel Technical Report, 1991, 4(24): 16~24
- 5 邱剑. 钢铁制造流程高炉—转炉界面物流技术的研究. [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2004
- 6 韩俊. 宝钢铁水预处理模式的研究. [硕士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2004
- 7 汪大洲. 钢铁生产中的脱磷. 北京: 冶金工业出版社, 1986
- 8 蒋晓放, 陈兆平. 宝钢转炉少渣炼钢的实践. 宝钢技术, 2003, (1): 5~8

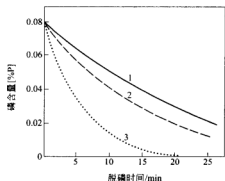


图 4 两种预处理模式脱磷曲线的比较
1—TPC 实际曲线; 2—TPC 理想曲线; 3—转炉实际曲线

宣钢转炉炼钢厂生产流程连续化程度的解析

高佳蓉 田乃媛 李相臣

(北京大学)

摘 要:在对宣钢转炉炼钢厂的生产数据统计和处理的基础上,计算出生产流程的连续化因子。分析发现生产过程中存在一些不必要的时间消耗及其主要制约因素,实施相应的改进措施可进一步提高生产过程的连续化程度。

关键词:转炉 时间 参数

THE ANALYSIS OF CONTINUITY DEGREE IN MANUFACTURING ROUTE FOR BOF STEELMAKING WORKSHOP OF XUANHUA STEEL

Gao Jiarong Tian Naiyuan Li Xiangchen

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The continuity gene of the production course have been worked out based on statistics and hading the production data in BOF Steelmaking workshop of Xuanhua Steel Company. The analysis shows that some unnecessary time consume exist in manufacturing route and the main influential factors were found. What's more, take appropriate measures can improve continuity degree during the process further.

Keywords: BOF time parameters

1 引言

随着炼钢、炉外处理等技术的日益成熟,以及全连铸生产体制的实现,特别是进入 20 世纪 90 年代以来,薄板坯连铸连轧工艺的成功工业化,钢铁生产流程不断向准连续化/连续化发展,钢铁制造流程的过程时间越来越短,制造过程中的时间因素的调控越来越重要。时间是钢铁制造流程中的一个重要参数,是生产经营过程中的基本参数^[1]。对时间的控制主要表现在:连续性、紧凑性、有序性和协调性。在冶金流程工业中,制造流程的连续化程度是技术进步、企业的市场竞争力和可持续发展的潜力的标志,也往往成为科技界、企业界追求的技术经济目标之一。

2 制造流程连续化程度的概念^[2]

当生产某一(类)产品时,一般应该有一个理论过程时间。这个理论过程时间是在制造流程设计正确、完善的前提下,且制造工序、装置和工艺也是最优的情况下,所消耗的过程时间。也可以看成是在“理想设定边界条件下”制造(生产)某一(类)产品所消耗的最小过程时间(t_0)。 t_0 可以用下式表示:

$$t_0 = \sum t_1 + \sum t_2 + \sum t_3 + \sum t_4$$

式中 t_0 ——在生产某一(类)产品时,生产物流在整个制造流程中运行所消耗的理论过程时间;

$\sum t_1$ ——生产物流在流程各工序、装置中有效操作的理论时间的总和;

$\sum t_2$ ——生产物流在流程中运行所需的各种设定的运输(输送)时间的总和;

$\sum t_3$ ——生产物流在流程中运行所需的各种设定的等待(缓冲)时间的总和;

$\sum t_4$ ——影响流程整体运行的各类检修时间的总和。

可以看出,该生产流程在生产某一(类)产品时,其连续化程度 C 为:

$$C = \frac{\sum t_1}{t_0} \quad (0 < C < 1)$$

在生产流程的实际生产运行过程中,生产物流在通过制造流程所消耗的运行过程时间与理论过程时间是不相同的。由于实际生产运行过程不可能在最优的设定边界条件下运行,因此,一般而言,生产物流在制造流程中运行所消耗的实际运行时间,往往大于理论运行时间。可以用下式表示:

$$t_0^* = \sum t_1^* + \sum t_2^* + \sum t_3^* + \sum t_4^*$$

同理可以推出:

$$C_* = \frac{\sum t_1^*}{t_0^*} \quad (0 < C_* < 1)$$

在实际生产中,通过采用一系列的技术进步措施和管理措施后,可以使 t_0^* 尽量趋向 $\sum t_1^*$, 进而提高连续化程度。

3 宣钢生产流程连续化程度的研究

3.1 宣钢现状

宣化炼钢厂现有一座 600t 混铁炉,一座 900t 混铁炉。两座 80t 顶底复吹氧气转炉,平均单炉产量 87t。一台 LF 精炼炉,两座在线喂线/吹氩站,精炼炉主要用于处理事故钢。两台六机六流方坯连铸机,浇铸断面为 150mm×150mm,主要生产钢种为 20MnSi、Q235 等普碳钢系列。由于生产中各工序、装置在时间因素上不协调,各环节时间控制不够严格,转炉、铸机作业率仅为 40% 左右。年产钢量在 100 多万 t。必须合理控制生产过程中不必要的时间消耗,提高连续化程度,从而进一步提高产能。

3.2 宣钢生产流程连续化程度的计算

于 2003 年 3 月和 7 月进行了两次现场调研,对全流程中诸多时间参数进行了实际测定,积累了大量的数据。将实测数据整理得到两座转炉的生产流程时间参数表,如表 1 和表 2 所示。

表 1 1 号转炉生产流程过程时间统计结果表

过 程 时 间 项	工序平均时间消耗/s	累计时间消耗/s	通过各工序累计时间消耗/s
混铁炉放铁时间	242	242	242
至转炉兑铁水间隔时间	486	728	
兑铁水时间	66	794	308
加废钢时间	24	818	332
加废钢结束至炉子摇正时间	82	900	
炉子摇正至开吹时间	40	940	
吹氧时间(Q235)	1099	2039	1431
吹氧结束—出钢时间	225	2264	
出钢时间	287	2551	1718
撇渣护炉时间	212	2763	
转炉至氩站运输时间	105	2868	
到站—开始吹氩时间	38	2906	
吹氩时间(Q235)	298	3204	2016
吹氩结束—出站时间	38	3242	
氩站—铸机运输时间	257	3499	
大包等待浇铸时间	214	3713	
大包浇铸时间	2448	6161	4464
空包等待吊走时间	230	6391	

表 2 2 号转炉生产流程过程时间统计结果表

过 程 时 间 项	工序平均时间消耗/s	累计时间消耗/s	通过各工序累计时间消耗/s
混铁炉放铁时间	244	244	244
至转炉兑铁水间隔时间	608	852	
兑铁水时间	77	929	321
加废钢时间	23	952	344
加废钢结束至炉子摇正时间	90	1042	
炉子摇正至开吹时间	43	1085	
吹氧时间(20MnSi)	1063	2148	1407
吹氧结束—出钢时间	226	2374	
出钢时间	263	2637	1670
撇渣护炉时间	199	2836	
转炉至氩站运输时间	158	2994	
到站—开始吹氩时间	51	3045	
吹氩时间(20MnSi)	266	3311	1936
吹氩结束—出站时间	40	3351	
氩站—铸机运输时间	224	3575	
大包等待浇铸时间	226	3801	
大包浇铸时间	2460	6261	4396
空包等待吊走时间	256	6517	

由上表可以计算两座转炉生产流程的连续化程度分别为:

$$C_1 = 4464/6391 = 69.8\%$$

$$C_2 = 4396/6517 = 67.4\%$$

3.3 提高连续化因子的措施

两座转炉的连续化因子分别为 69.8% 和 67.4% 均未达到 70%，说明各工序、装置在时间因素上还不够协调有待提高。在实际生产过程中，要提高连续化因子 C 值，应该是通过缩短生产过程所消耗的总时间 t_{Σ} 值，而不是以增加有效操作的时间 $\Sigma t_{\text{有效}}$ 值为手段。通过缩短运输、缓冲、等待、检修和故障等时间都可以在一定程度上提高连续化因子。针对宣钢的实际生产情况应从以下几方面考虑:

(1) 减少铁水等待时间。

铁水包离开混铁炉到转炉开始兑铁水的时间间隔比较大，铁水等待时间长，1 号转炉平均等待时间为 8 分 6 秒，2 号转炉为 10 分 8 秒。从铁水等待时间的分布图(图 1)看出，其时间分布比较零散，介于 55~1777s 之间，其中等待时间控制在 5min 以内的仅占 19.5%，多数等待时间过长操作不合理。为此要严格控制出铁时间，根据转炉炼钢的需要决定放铁时刻，从而减少铁水的等待时间。

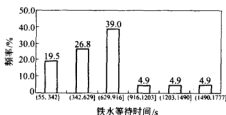


图 1 铁水等待时间分布图

(2) 缩短冶炼周期。

冶炼周期是指转炉从出钢至下一次出钢的时间，包含了诸如炉子摇正至开吹时间、吹氧结束一出钢时间等转炉操作过程中的一些等待和缓冲时间。根据表中的数据可以算出，Q235 的平均冶炼周期为 2723s，20MnSi 的平均冶炼周期为 2681s，大约在 45min 左右。对图 2 和图 3 的分析表明，冶炼周期的波动较大，尤其是 Q235 属于典型的“中间少两头多”。这与操作工艺、炉子状况及调度管理等因素都有关。吹氧结束一出钢时间略显偏长，延迟出钢主要是铁水供应不足、铁水成分不稳定。必须稳定原料成分，明确装料次序规范操作，提高操作人员水平，使各项操作连续化，最终达到缩短冶炼周期的目的。

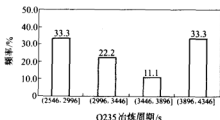


图 2 Q235 的平均冶炼周期图

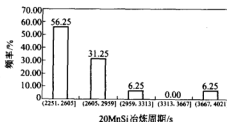


图 3 20MnSi 的平均冶炼周期图

(3) 减少氩站等待时间。

氩站等待时间包括吹氩前后的等待时间。宣钢目前没有自己的制氩站，采用瓶装供氩，

等到一瓶氩气用完时,需更换氩气瓶,造成时间的耽搁。应尽快建立自己的氩站,确保氩气连续供应。目前应尽量缩短更换氩气瓶的时间,避免不必要的时间损耗。

(4) 减少大包等待浇铸时间。

该等待时间包括三部分:钢包到达连铸平台至回转台开动时间、回转台转动时间、回转台转动结束到大包开浇时间。其中对等待时间影响最大的是钢包到达连铸平台至回转台开动时间,这一时间段是柔性时间,应该尽量缩短。等待时间过长主要是转炉出钢温度较高,在过热度较高的情况下导致拉速下降,浇铸周期延长,使钢水处于等待状态;此外炉机不匹配,经常是两炉对一机,钢水浇不完时,使得下一包钢水等待时间变长。控制合理的出钢温度,以保证开浇温度,尽快完善设备,调整模式,采用“一炉对一机”模式,确保钢水供应及时。回转台旋转属于机械设备运动,比较稳定,回转时间与操作工的熟练程度和设备的运行状况有关。回转台结束转动到大包开浇时间为柔性时间,应尽量减小间隔和波动。

(5) 合理控制各工序间的运输时间。

转炉与吹氩站之间靠轨道运输钢包,运输时间一般比较稳定。氩站到连铸工序采用吊车吊运,虽然运输距离不远都集中在一个跨内,但实测结果显示,此段时间波动很大,原因在于两部吊车既要负责钢水的运输同时又要负责空包的转运,运输量较大,加上未采用“一一对应”原则进行生产,转炉与连铸的生产节奏不够协调,时常造成满包钢水与离台空包运输冲突。调度人员应采用“一一对应”原则合理安排、组织生产,根据实际情况适当错开两座转炉的出钢时间,有效调控生产节奏,同时加强天车的运行指挥可望改善这一状况。

4 结论

连续化因子能很好地反映钢厂生产过程的连续化程度。通过理论计算得出宣钢转炉炼钢厂实际生产过程的连续化因子未达到70%,连续化程度不是很高,有很大的提升空间。可以通过减少生产中各工序的等待和缓冲时间,缩短整个流程所消耗的总时间,进一步提高生产流程的连续化程度。

参考文献

- 1 殷瑞钰. 关于薄板坯连铸—连轧的工程分析. 钢铁, 1998, 33(1): 2~6
- 2 殷瑞钰. 冶金流程工程学. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 209

马钢 CSP 生产线炼钢→精炼工序物流分析

汪开忠 张建平

田乃媛

(马鞍山钢铁股份有限公司) (北京科技大学)

摘 要:对马钢 CSP 生产线炼钢工序的时间、温度进行了分析研究,该生产线在目前的生产条件下,要完成 160 万~200 万 t/a 热轧卷的产量,必须优化操作工艺,并保证 CSP 设备正常,提高连浇炉数,做好全流程的衔接匹配。

关键词:CSP 炼钢 物流

STEELMAKING→REFINING MATERIAL FLOW ANALYSIS OF MA'STEEL CSP PRODUCTION LINE

Wang Kaizhong Zhang Jianping

(Maanshan Iron and Steel Co., Ltd.)

Tian Naiyuan

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Time and temperature of Ma's steel CSP steelmaking production line was analyzed. In order to complete the production of 1.6~2.0Mt/a hot rolled plate on the basis of the results, operation technology of production must be optimized. CSP equipments must be normal, thus the casting heats will be increased, the total production line will be connected and matched better.

Keywords: compact strip production steelmaking mass flow

1 引言

薄板坯连铸连轧工艺属于近终形连铸连轧技术范畴^[1],其工艺实质是“临界—紧凑”,由于工艺流程的连续、紧凑化,促使一系列工艺参数必须相应优化,冶炼→精炼→连铸→连轧间的缓冲、匹配的妥善解决则是充分发挥整条生产线效益的保证。

马钢一炼钢厂现有 3 座 120t 转炉,3 座吹氩/喂线精炼站,3 座 LF 钢包炉,1 座 VD 炉,1 座 RH 炉,4 台连铸机,其中两台为 CSP 连铸机。转炉与铸机的对应模式为 3 炉对 4 机,炉机对应关系复杂,多台连铸机之间的钢水分配方案是亟待需要研究和规划的问题。为了使 CSP 生产线尽快达产,生产出高质量的热轧带卷,炼钢工序必须在钢水保证上予以协调匹配。需对该区段物流管制^[2]加以解析。

2 CSP 生产线产能分析

根据马钢 CSP 生产线的现状,对生产 65mm×1500mm、70mm×1500mm 断面铸坯的产能做了详细的计算。计算条件如表 1 所示,计算结果如表 2 所示。

从计算结果可看出,在计划产量 200 万 t/a、连浇 9 炉、连铸准备时间 90min 条件下,以 4.2m/min 的拉速生产 70mm×1500mm 断面铸坯,全年铸机作业率为 74.8%即可保证,而

CSP设计全年作业率为82.2%。因此,从连铸工序来看,全年生产160万~200万t热轧板卷没有问题。

表1 计算条件

年计划 /万t	每炉成坯量 /t	浇铸流数	铸机准备时间 /min	连浇炉数	铸坯成材率 /%	设计最大年 作业时间/天	拉速/ $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$	
							坯厚65mm	坯厚70mm
160~200	120	2	90	9	98	300	4.7~5.2	4.2~4.7

表2 CSP生产线产能计算结果

年铸坯 计划量 /万t	铸坯厚 度/mm	铸坯宽 度/mm	铸坯 米重 $/\text{t} \cdot \text{m}^{-1}$	平均浇铸速度 $/\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$	每浇次连 浇炉数/炉	每炉平均 浇铸时间 /min	每浇次浇 铸时间 /min	每浇次 总共时间 /min	完成全年 计划时间 /天	全年铸机 作业率/%
163	65	1500	0.73	5.2	9	31.6	285	375	197	53.8
	65	1500	0.73	4.7	9	35.0	315	405	212	58.1
	70	1500	0.79	4.7	9	32.3	291	381	200	54.7
	70	1500	0.79	4.2	9	36.2	326	416	218	59.7
204	65	1500	0.73	5.2	9	31.6	285	375	246	67.4
	65	1500	0.73	4.7	9	35.0	315	405	266	72.8
	70	1500	0.79	4.7	9	32.3	291	381	250	68.5
	70	1500	0.79	4.2	9	36.2	326	416	273	74.8

3 炼钢工序物流解析

3.1 过程工序时间

对150炉CSP钢水过程工序时间进行了统计,如表3所示。从中可见,平均总工序时间为164.8min。

表3 过程工序时间统计

工序名称	平均值/min	最大值/min	最小值/min	标准差	样本容量/炉	波动系数/%
脱硫站	28	32	24	3.74	150	6.49
转炉	34	42	29	4.14	150	8.18
转炉→吹氩站	1	1.5	0.5	0.63	150	3.23
吹氩站	5	7	4	2.19	150	5.12
吹氩站→LF	7.5	11	5	3.78	150	27.96
LF	42	102	30	10.58	150	38.38
LF→CSP	6.3	15	3	7.31	150	18.07
CSP	41	47	34	6.83	150	16.43
合计	164.8	258.5	128.5			

3.1.1 铁水预处理时间

铁水预处理周期是从铁水包吊至预处理站开始到处理后铁水吊出预处理站结束。这其

中包括吊车脱钩、铁水包车开进、喷粉脱硫、扒渣、开出预处理位和吊车挂钩 6 个环节,平均周期为 28min,如表 4 所示,其波动系数较小。目前有两座铁水预脱硫站,从处理周期来分析,基本可满足两座转炉所需铁水。铁水预处理大大减轻了转炉冶炼和 LF 精炼的任务,缩短了冶炼和精炼的时间,有助于 CSP 生产线产能的提高。

表 4 铁水预处理工序各环节时间平均值(min)

吊车脱钩	铁水包车开进	喷粉脱硫	扒渣	开出预处理位	吊车挂钩	预处理平均周期
1.5	1.5	15	7	1.5	1.5	28

3.1.2 转炉冶炼周期

转炉冶炼周期即从出钢到出钢的时间间隔。从表 3 可见,转炉平均冶炼周期为 34min,其波动系数较小,生产较稳定。目前 CSP 钢种的转炉冶炼基本为二次倒炉出钢,转炉冶炼各个工序的时间分配如表 5 所示。从表 5 可以看出,转炉纯供氧时间平均在 15~16min,每次倒炉测温、取样耗时 2~3min,出钢后需要进行 3min 溅渣护炉,转炉冶炼周期平均为 34min。

表 5 转炉工序各环节时间平均值(min)

兑铁水加废钢	纯供氧时间	每次倒炉时间	出钢耗时	溅渣护炉时间	冶炼平均周期
4	15~16	3	5	3	34

在目前 CSP 拉速较低的情况下,大于 30min 的冶炼周期可满足 CSP 连铸钢水需要,若 CSP 连铸机拉速提高后,将无法满足 CSP 生产宽断面板坯的时间要求,势必需缩短转炉冶炼周期。

3.1.3 钢水从转炉到吹氩精炼站运输时间

由表 3 可知,钢水从转炉到吹氩精炼站运输时间平均为 1min,时间波动较小,基本不影响连铸的实现。原因在于转炉和吹氩站距离短,且不需吊车调运。

3.1.4 吹氩站精炼时间

钢水在吹氩站平均吹氩时间为 3min,时间短,时间波动较小,基本不影响连铸正常操作。

3.1.5 钢水从吹氩站到 LF 运输时间

由表 3 可知,钢水从吹氩站到 LF 运输时间平均为 7.5min,时间较长,波动较大。这主要是因为从吹氩站到 LF,需要吊车调运。实际操作中应尽量减少运输时间,保证定时、定量将钢水送到精炼站。

3.1.6 LF 精炼时间

由表 3 可知,钢水在 LF 精炼站内停留时间标准差和波动系数大,精炼操作不稳定。LF 精炼时间波动大不利于钢水温度的均匀,无法向铸机定时、定量、定温提供合格钢水,影响连铸的实现。

LF 精炼的时间节点如表 6 所示。从中可以看出,精炼的周期较长,无法满足一炉对一机的生产组织模式。LF 精炼周期较长主要有以下原因:

表 6 LF 精炼耗时(min)

升温化渣	造还原渣	测温取样	喂硅钙线	净吹氩	等待	LF 精炼周期
5.2	17	7	2	8	2.8	42

(1) 为了保证 CSP 连铸机能够顺利连浇,目前生产组织不是严格按照一炉对一机的模式进行生产,而是利用两座 LF 精炼炉作为缓冲,在第一炉钢水上台之前,预先安排 2 至 3 炉进行精炼,提前做好后续钢水的准备,这必然会使单炉精炼时间延长;

(2) 从 LF 精炼工艺情况来看,LF 精炼周期较长且波动较大,主要是因为以下原因:1)LF 化渣时间较长,成渣速度慢(5.2min);2)LF 造还原渣的时间较长(17min);3)LF 升温速率较慢(3.1℃/min),为达到一定的喂铁钙线温度,必然要延长加热时间。

为了保证 CSP 生产顺利,必须进行一炉对一机的组织生产方式,这就要求 LF 精炼必须在较短的时间内达到预期的目标。故应进行 LF 精炼工艺优化研究,缩短精炼周期。

3.1.7 LF 到 CSP 铸机传运时间

由表 3 可知,LF 到 CSP 铸机运输时间较长,平均为 6.3min,这主要是因为,一炼钢的车间布置为 T 形跨布置,钢水从 LF 到 CSP 连铸机,钢包需要转向,从而导致运输时间较长,给 CSP 连铸机的正常生产带来一定影响。实际操作中应尽量减少运输时间,保证定时、定量将钢水送到 CSP 连铸机。

3.2 过程温度变化统计分析和温度制度的制定

3.2.1 过程温度变化统计分析

对炼钢→连铸过程温度变化进行了测量和统计分析,具体如下:

- (1) 出钢温降 30~64℃,平均 46.65℃,温降速率为 9.3℃/min。
- (2) 出钢→吹氩站钢水平均温降 1℃左右,温降速率为 0.65℃/min。
- (3) 吹氩温降 3~10℃,平均 4.3℃,温降速率为 1.4℃/min。
- (4) 吹氩站→LF 温降 3.5~11℃,平均 4.3℃,温降速率为 0.64℃/min。
- (5) LF 升温速率 3℃/min,升温 20~40℃,平均 28.4℃。
- (6) LF→CSP 连铸机过程温降 3.5~10℃,平均 4.7℃,温降速率为 0.64℃/min。

3.2.2 温度制度的制定及过程温度实际控制水平

根据以上过程温度变化统计结果,以 Q195 钢为例,其液相线温度为 1528℃,若连铸中间包钢水过热度按 20~40℃控制,其生产过程温度制度如表 7 所示。从表 7 可见,其过程温度实际控制水平较好,基本满足了 CSP 连铸对钢水温度要求。

表 7 Q195 温度制度及温度实际控制水平(℃)

过程点	转炉终点	吹氩进站	吹氩出站	LF 进站	LF 出站	大包上台	中间包开浇	
目标值	第一炉	1655~1675	1590~1605	1585~1600		1605~1620	1585~1595	1560~1570
	连浇炉	1640~1660	1575~1590	1570~1585		1590~1605	1575~1590	1548~1563
实际值	平均值	1644	1589	1585	1579	1595	1580	1554
	最大值	1668	1600	1596	1591	1608	1593	1569
	最小值	1626	1577	1573	1567	1588	1574	1536

4 物流调运优化方案

为了完成 2004 年 160 万 tCSP 热轧板卷的任务,针对目前各个环节存在的问题,应进行相应工艺改进和优化:

4.1 转炉冶炼

虽然目前转炉冶炼周期基本能满足 CSP 连铸要求,一旦拉速提高,转炉冶炼周期将不能满足 CSP 连铸要求,必须缩短转炉冶炼周期。为此,可从以下两方面入手:

(1) 优化氧枪喷头参数,增大供氧流量,把顶吹氧枪平均供氧强度提高到 4.0 以上,将纯供氧时间缩短至 13min;

(2) 加速转炉自动化炼钢技术的开发,提高“一倒”出钢的命中率,减少“二倒”出钢的炉数,可使冶炼周期缩短 2min。

通过这两项工艺改进,可以将转炉冶炼周期缩短至 29~30min,基本可以满足 CSP 生产的节奏要求。

4.2 LF 精炼

针对目前 LF 精炼周期较长,必须进行 LF 精炼高效化的研究:

(1) 对现有渣系进行分析、对比,优化现有渣系,尽快开发 LF 快速精炼渣,加快 LF 的成渣速度。同时改进精炼工艺,将一部分化渣工作提前到转炉进行;

(2) 提高转炉出钢挡渣效率,尽量减少炉渣进入钢包的数量,降低钢包内炉渣的氧化性,缩短 LF 还原渣成渣的时间;

(3) 提高 LF 加热速率达 4℃/min。

通过以上精炼工艺的改进,可以将精炼、加热时间(化渣、造渣、升温、调成分)缩短在 26min 以内。

5 结论

通过对马钢现行生产条件下转炉→精炼工序的物流分析,找出 CSP 生产线进一步提高产能的制约因素,提出两工序相应改进措施,可进一步优化工艺操作,确保整条生产线顺畅、增产、增效。

参考文献

- 1 田乃媛. 薄板坯连铸连轧(第2版). 北京:冶金工业出版社,2004
- 2 殷瑞钰. 钢铁制造流程的多维物流控制系统. 金属学报,1997,33(1):1~5

电炉炼钢不同热装铁水比例热平衡研究

李晓强 朱 荣 焦 兵 王振宙 阎立峰

(北京科技大学)

(抚顺特钢)

摘 要:本文从理论上计算了不同铁水加入量时电弧炉物料平衡和热态平衡,根据热平衡计算分析了不同铁水加入量时电耗的变化,并与实际生产数据进行了比较。

关键词:电炉 铁水 热平衡

RESEARCH ON EAF MASS AND HEAT BALANCE OF DIFFERENT HOT METAL RATIO

Li Xiaoqiang Zhu Rong Jiao Bing Wang Zhenzhou Yan Lifeng

(University of Science and Technology Beijing)

(Fushun Special Steel)

Abstract: This article calculate EAF mass and heat balance of different hot metal charged. Based on the heat balance, analyzes the change of electricity consume according to the different ratio of hot metal and compare it with data from iron workshop.

Keywords: EAF hot metal heat balance

1 引言

炼钢过程中的物料平衡和热平衡计算是建立在物料与能量守恒的基础上的。其主要目的是分析整个冶炼过程中的物料、能量的收入和支出,为改进操作工艺制度、确定合理的设计参数和提高炼钢技术经济指标。电弧炉炼钢作为炼钢的一种重要手段,本文主要考虑到电炉厂对炼钢生产中不同铁水加入量时物料和电耗等均发生大的变化,因此,本文本着为钢铁厂服务的目的,从理论计算角度上计算了全废钢冶炼、15%铁水、25%铁水、50%铁水、75%铁水以及100%铁水等不同工况下物料平衡和热平衡,由于炼钢系统复杂的高温物理化学过程,加上测试手段有限,目前尚难以做到精确取值和计算。尽管如此,希望通过本文对电炉炼钢生产和设计给以一定的指导和帮助。

2 物料平衡计算

以100kg金属炉料(废钢+铁水)为基础,按照工艺阶段分别进行计算,然后汇总成物料平衡表。目标钢种为GCr15,成分如表1所示,原材料成分如表2所示。

2.1 全废钢冶炼

以100kg金属料(废钢+铁水)为基础,以100kg废钢+0kg铁水为例做物料平衡,如表3所示。其中,收入项中的其他项包括炉顶炉衬、氧气、空气、电极、Al、FeMn、FeCr、

FeSi、萤石、矿石、火砖块,支出包括其余烟尘^[1]。以上各项所占比例很小,忽略不计。

表 1 冶炼钢种及其成分(%)

钢 种	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
GCr15	1.00	0.25	0.35	≤0.025	≤0.025	1.53	余量

表 2 原材料成分(%)

名 称	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Fe	H ₂ O	灰分	挥发分
碳素废钢	0.18	0.25	0.55	0.030	0.030			余量			
铁水	4.63	0.60	0.23	0.06	0.020			94.46			
FeMn	6.60	0.50	67.80	0.230	0.130			24.74			
FeSi		73.00	0.50	0.050	0.030		2.50	23.92			
SiMn	1.85	20.50	63.20	0.005	0.045			14.54			
FeCr	4.35	0.40		0.035	0.045	67.30		27.87			
Al							98.50	1.50			
焦炭	81.50								0.58	12.40	5.52
电极	99.00									1.00	

表 3 全废钢冶炼物料平衡表

收 入		支 出	
项 目	质 量/kg	项 目	质 量/kg
废 钢	100	钢 水	98.07
铁 水	0	炉 渣	5.87
石 灰	3.15	炉 气	13.795
碳 粉	2.49		
其 他	12.095		
合 计	117.735	合 计	117.735

2.2 加入 25%热装铁水冶炼

以 100kg 金属料(废钢+铁水)为基础,以 75kg 废钢+25kg 铁水为例做物料平衡,如表 4 所示。与表 3 对比可以看出,由于铁水量的加入,碳粉加入量减少了 1.82kg,石灰量增加了 0.12kg,炉气量减少了 1.233kg,这些都是铁水带来的物料变化所引起的。

表 4 加入 25%热装铁水冶炼物料平衡表

收 入		支 出	
项 目	质 量/kg	项 目	质 量/kg
废 钢	75	钢 水	96.91
铁 水	25	炉 渣	5.97
石 灰	3.27	炉 气	12.56
碳 粉	0.67		
其 他	11.50		
合 计	115.44	合 计	115.44

15%、50%、75%、100%等铁水加入量的物料平衡计算由于篇幅有限,不再一一赘述。物料随铁水不同加入量的变化如图1所示。从图中可以看出,碳粉加入量随着铁水加入的增加而不断减少;炉气量随着铁水量的增加波动,与铁水量并不成简单的正比或反比关系。

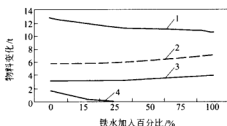


图1 物料随铁水不同加入量的变化图

1—炉气量;2—炉渣量;3—石灰加入量;4—碳粉加入量

3 GCr15 钢热平衡计算

3.1 全废钢冶炼热平衡

以 100kg 金属料(废钢+铁水)为基础,以 100kg 废钢+0kg 铁水为例做热平衡,如表 5 所示。由此计算的单位电耗为:

$$(164071.36 \times 2.773 \times 10^{-4}) \times 1000 / 98.07 = 463.92 \text{ kW} \cdot \text{h}$$

表 5 全废钢冶炼热平衡表

收 入		支 出	
项 目	热量/kJ	项 目	热量/kJ
材料物理热	3369.13	钢水物理热	135234.61
氧化热和成渣热	58712.00	炉渣物理热	26866.43
		吸热反应消耗热	7830.69
		炉气物理热	16782.52
		烟尘物理热	2754.89
		冷却水吸热	5022
		其他热损失	18092.20
电 能	164071.36	变压器系统热损失	13569.15
合 计	226152.49	合 计	226152.49

3.2 加入 25%热装铁水冶炼热平衡

以 100kg 金属料(废钢+铁水)为基础,以 75kg 废钢+25kg 铁水为例(冷却水耗热近似不变)做热平衡,如表 6 所示。由此计算的单位电耗为:

$$(138027.792 \times 2.773 \times 10^{-4}) \times 1000 / 96.91 = 394.95 \text{ kW} \cdot \text{h}^{[2]}$$

表 6 加入 25%热装铁水热平衡表

收 入		支 出	
项 目	热量/kJ	项 目	热量/kJ
材料物理热	26531.868	钢水物理热	132686.33
氧化热和成渣热	56700	炉渣物理热	23986.04
		吸热反应消耗热	7830.69
		炉气物理热	17496.67
		烟尘物理热	2872.12
		冷却水吸热	5022
		其他热损失	17923.32
电 能	138027.792	变压器系统热损失	13442.49
合 计	221259.66	合 计	221259.66

表6与表5比较,可以看出,随着铁水不断加入,带入的材料物理热增加了23162.737kJ,这是由于铁水带入了大量的物理热。

接下来计算了15%、50%铁水加入量条件下的热平衡图,汇总成电耗随铁水加入量的变化图,如图2所示。

与抚顺特钢1号电炉生产数据对比(表7),除去氧耗的影响,理论计算冶炼电耗与实际冶炼电耗相差不大,说明本计算基本符合实际情况。

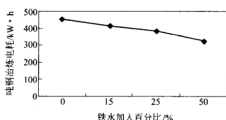


图2 不同铁水加入量电耗变化图

表7 抚顺特钢1号电炉生产数据表

项 目 指 标	冶炼周期 /min	冶炼电耗 /kW·h·t ⁻¹	氧耗/m ³ ·t ⁻¹	电极消耗 /kg·t ⁻¹	油耗/L·t ⁻¹
1号电炉全废钢	89.7	424.8	51.6	2.8	—
1号电炉加30%铁水	82.6	308.8	51.6	2.8	—

注:冶炼周期含热停等时间;氧耗、电极消耗及油耗未分全废钢及加铁水,是按月统计。

4 结论

通过上述分析可得到以下结论:

- (1) 50t UHP EAF 能耗降到 300kW·h/t 是可以实现的,铁水加入对冶炼电耗影响很大。
- (2) 要降低能量消耗必须系统分析能量平衡和物料平衡,物料消耗很大程度上影响能量消耗,应该使物料和能量消耗最低。
- (3) 在实际生产中要尽量做到稳定炉料结构,稳定工艺参数,根据配料结构调整炼钢用氧量。

参 考 文 献

- 1 李传薪. 钢铁厂设计原理. 北京:冶金工业出版社,1995:74~89
- 2 余华松. 热压块铁(HBI)在电炉炼钢中的应用:[硕士学位论文]. 北京:北京科技大学,TF741.1;38~47

50t 电炉热装铁水工艺研究与应用

何庆文^{1,2} 杨振国^{1,2} 刘 青¹ 王勤朴² 徐锡坤² 董杰吉²

(1 北京科技大学 2 莱芜钢铁股份有限公司)

摘 要:通过对 50t 电炉铁水热装工艺的研究,优化配料结构、电炉用氧和泡沫渣工艺等,提高了钢水质量,减少了加料次数、降低了冶炼电耗、缩短了冶炼时间、使电炉的生产效率及各项经济技术指标得到提高,为实现全连铸生产奠定了基础,并取得良好的经济效益。

关键词:电弧炉炼钢 热装铁水 工艺优化

RESEARCH AND APPLICATION OF HOT METAL CHARGING INTO 50t EAF

He Qingwen^{1,2} Yang Zhenguo^{1,2} Liu Qing¹

Wang Qinpū² Xu Xikun² Dong Jiejī²

(1 University of Science and Technology Beijing

2 Special Steel Plants at Laiwu Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract: With the study of hot metal charging into 50t EAF, technologies were optimized, such as the scrap structure, oxygen blowing and the process of foamed slag. And some results were achieved, which the quality of molten steel was improved, scrap charging times was reduced, the electric power consumption was decreased, the production efficiency and techno-economic index were increased. On the basis of these, 100% continuous casting of steel was realized and remarkable economic benefits were gained.

Keywords: EAF steelmaking hot metal charging process optimizing

1 引言

莱芜钢铁股份有限公司特殊钢厂(以下简称莱特)50t 电炉经过不断的技术改造、工艺优化,经济技术指标有了很大进步,但因废钢条件差、炉料结构不合理、配碳低等原因,造成装炉次数多、熔化速度慢、泡沫渣效果差、终点碳低而导致钢水过氧化严重、冶炼周期长、电耗高及残余元素高等问题,由此制约了电炉炼钢车间运行水平的进一步提高。2001 年以来,通过借鉴一些钢厂的经验^[1~3],结合莱特实际,成功应用电炉铁水热装工艺,取得了良好冶金效果和经济效益。

2 热装铁水冶炼工艺技术条件

2.1 电炉工厂参数

电炉工艺参数如下:

公称容量	50t	流速	1.6~1.8Ma
炉壳直径	4600mm	炉壁氧枪流量(4支)	约 2500m ³ /h
变压器容量	36000kV·A	流速	2.0Ma
平均出钢量	55t	出钢形式	偏心炉底出钢
炉门氧枪流量	约 2500m ³ /h		

2.2 铁水条件

2.2.1 铁水化学成分

铁水主要来源为莱钢股份公司炼铁厂1号、4号120m³高炉、九羊120m³高炉。铁水化学成分如表1所示。

表1 铁水化学成分(%)

C	Si	Mn	P	S
4.3~4.6	0.6~1.0	0.2~0.7	≤0.075	≤0.045

2.2.2 铁水温度

高炉出铁温度为1300~1400℃,铁水罐中铁水温度为1250~1350℃。

2.3 电炉铁水热装工艺主要考虑因素

电炉铁水热装工艺主要考虑因素有:

(1) 铁水温度越高,铁水带入炉内的物理热越多,越有利于废钢的熔化。为防止粘铁水罐,铁水温度应大于1200℃。

(2) 铁水中硅、锰可以增加铁水化学能,但导致渣量增加,较高的硅、锰将氧化放热,升温速度加快,但渣中FeO含量降低,对去磷不利。

(3) 铁水合适兑入量宜在20%~40%之间,这样既可以节能降耗,又不致对冶炼工艺、供氧制度产生大的影响。

(4) 热装一定量的铁水后,含碳量增加,同时铁水中的硫、磷含量较高,因此脱碳升温与去磷之间矛盾较为突出。为了促进熔清后早期去磷,需要适当增加石灰用量;氧化渣碱度控制在2~2.5,加大放渣量,注意吹氧化渣,保证渣中FeO在20%~25%之间。

(5) 热装铁水后,炉料中硫会增加,但经过LF精炼,能够满足钢种化学成分技术要求。

2.4 铁水兑入量及配料

尽管热装铁水可缩短冶炼时间,但铁水比例超过某一临界值后,钢水脱碳则成为缩短冶炼周期的限制环节,即随着热装铁水比例的增加,冶炼周期降到一定值后反而增加,吨钢电耗也稍有上升。一些钢厂的研究和实践证明,铁水热装量一般在25%~40%之间比较合适,莱特通过对170炉兑铁水炉次的统计分析,得到的结果也证明铁水热装量在30%左右,冶炼电耗最低、冶炼周期最短。图1和图2为50t电弧炉热装铁水后,热装铁水比对电炉吨钢电耗和冶炼周期的影响试验结果。

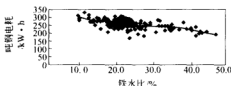


图1 热装铁水比与吨钢电耗的关系

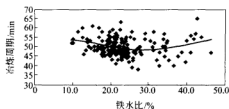


图2 热装铁水比与电炉冶炼周期的关系

2.5 铁水热装方式及时间

50t 电炉为偏心炉底出钢,留钢、留渣操作,如先兑铁水,后加废钢,因铁水含碳量高,与电炉内氧化性炉渣、钢水发生碳氧反应,易发生喷溅影响安全,并冲刷炉底。

热装铁水方式主要有以下两种:

(1) 先加废钢,然后通电穿井大约 3~5min 左右,停电并旋出炉盖,将铁水从炉顶倒入炉内,再通电冶炼。这种方法最普遍,有利于防止铁水喷溅和冲刷炉底。

(2) 加完废钢后,立即兑入铁水,然后再通电冶炼。这样可以减少加料热停时间,降低冶炼电耗,缩短冶炼周期。该方法关键要解决好兑铁水时不发生严重喷溅。

为减少热停工时间,缩短冶炼周期,莱特选用加一次料后,直接兑入铁水,然后送电冶炼的方式。

2.6 供氧与造渣

铁水的热装增加了熔池中的物理热、化学热,从而加快了废钢熔化速度。一般随着兑入铁水比例的增加,熔化速度随之加快,但熔池内碳含量也不断增加。当铁水增加到一定比例时,冶炼时间的长短取决于电炉脱碳速度,所以热装铁水必须有足够的供氧强度。莱特铁水兑入量为 30% 左右,总配碳量在 1.45%~1.6% 之间,工艺要求电炉终点碳不小于 0.1%。为了缩短冶炼时间,必须保证一定的脱碳速度,使炉料熔清后碳含量不高、钢水也不过氧化。为保证兑铁水后脱碳速度,50t 电炉采用炉门氧枪、炉壁氧枪向炉内供氧,炉门氧枪流量可达到 2500m³/h、4 支炉壁氧枪流量可达到 2500m³/h,电炉总供氧强度可高达 5000m³/h,并采用炉底吹氩工艺,加快传质、传热。实践证明,操作时控制供氧压力为 0.8~1.0MPa,供氧强度 1.5m³/(t·min),脱碳速度 0.05%~0.10%/min,较为适宜。图 3 为 50t 电弧炉热装铁水后,热装铁水比电炉吨钢氧耗的影响试验结果。

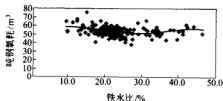


图3 铁水比和吨钢氧耗的关系

热装一定比例铁水,必然带入硅、锰、磷、硫元素,氧化后增加渣量,降低了炉渣碱度,不利于脱磷和泡沫渣的形成。为了保证炉渣碱度,造渣时应适当增加石灰和白云石用量。50t 电炉留钢、留渣,有利于熔化前期脱磷,熔化后期由于硅、锰、磷、硫等元素的氧化,炉渣碱度

降低,不利于脱磷和泡沫渣形成。为此,在加二次料时加入一定量的石灰和白云石,以提高炉渣碱度。经过实践,莱特热装铁水工艺石灰用量为 30kg/t,白云石用量为 15kg/t 比较合适。

2.7 脱磷及脱碳

50t 电炉采用留钢、留渣操作,且热装铁水带入大量物理热和化学热,使熔池提前形成,兑入铁水后即可吹氧助熔,充分利用熔化前期熔池温度低、流渣的条件进行脱磷,及时喷吹碳粉造泡沫渣,快速脱磷。熔清后如磷不高,可加大供氧强度,加快吹氧脱碳提温。如熔清磷高,进行留渣操作,补加适量石灰,浅吹脱磷。脱磷完成后,深吹脱碳。图 4 为 50t 电弧炉热装铁水后,铁水比对电炉熔清磷的影响试验结果。图 5 为 50t 电弧炉热装铁水后,铁水比对电炉熔清磷的影响试验结果。

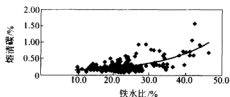


图 4 热装铁水比与熔清磷的关系

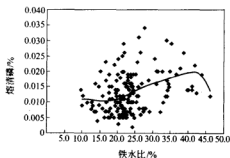


图 5 热装铁水比与电炉熔清磷的关系

2.8 泡沫渣工艺

泡沫渣工艺是超高功率电弧炉生产的关键。良好的泡沫渣,可实现埋弧操作、增加冶金反应界面面积,有利于脱磷,并保护炉衬。热装一定量铁水,熔化前期可迅速形成熔池,炉料含碳量较高,有利于形成泡沫渣;但随着硅、锰、磷的不断氧化,渣量和渣中 SiO_2 逐渐增加使碱度降低,不利于泡沫渣的形成。为了提高炉渣碱度和黏度,加二次料时应补加一定量的石灰和白云石,熔清 70%~80% 时,及时向熔池喷入碳粉,吨钢用量 10~11kg,适当增加供氧强度。实践表明,控制炉渣碱度在 2.0~2.5 之间, MgO 在 8%~10% 之间, FeO 在 20%~25% 之间炉渣发泡效果较好,泡沫渣高度可达 500~700mm,可遮蔽电弧,升温化料速度明显提高。

3 热装铁水工艺效果分析

3.1 降低冶炼电耗、缩短冶炼周期

50t 电炉实现铁水热装工艺后,冶炼电耗大幅度降低、冶炼周期明显缩短,生产效率提高,为炉机匹配创造了条件。热装铁水与未兑铁水而加入 27.8% 的生铁冶炼指标变化如表 2 所示。

表2 50t电炉热装铁水(23.6%)与未兑铁水(生铁27.8%)冶炼主要指标对比

项 目	铁水/%	冶炼电耗/ $\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{t}^{-1}$	氧耗/ $\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$	冶炼周期/min
未兑铁水		343	65	55
兑铁水工艺	23.6	257	54	50
两种工艺相差		-86	-11	-5

从表2可知,50t实现热装铁水后,冶炼电耗降低幅度较大,主要是因为兑入1250~1350℃的铁水,带入热量约300~350 $\text{kW} \cdot \text{h} / \text{t}$ 。同时含有较高的碳、硅、锰与氧反应释放出大量化学热,约200 $\text{kW} \cdot \text{h} / \text{t}$,每吨铁水可利用热量约500 $\text{kW} \cdot \text{h}$,熔池形成早,可提前造泡沫渣,热效率提高。如再适当增加铁水兑入比例,冶炼电耗还可以进一步降低。

由于铁水能量的输入、炉门氧枪、炉壁(PJ)氧枪、炉底吹氩等技术的应用,使电炉化料、提温速度和脱碳速度相匹配,冶炼周期大大缩短,每炉钢送电时间为30~35min,冶炼周期为45~50min。

3.2 延长炉衬寿命

50t电炉实现热装铁水工艺后,铁水的兑入使熔池较早形成,减少了电弧对炉底的影响,减少了长时间温差而产生的热应力对炉衬的影响,并使泡沫渣形成提前,减少了对炉衬的热辐射。通过调整炉渣结构,增加了石灰、白云石用量,提高了炉渣碱度和黏度,既有利于泡沫渣的形成和维持,又减轻了对炉衬的侵蚀。兑铁水使冶炼时间缩短,熔清碳变高,渣中FeO含量比全废钢冶炼降低约10%,也减轻了对炉衬的侵蚀。由以上原因和措施,使电炉炉衬寿命大幅度提高,50t电炉炉衬由390次提高到1039次,达到国内先进水平。

3.3 提高金属回收率

热兑铁水后,50t电炉渣中氧化铁含量比全废钢冶炼时降低8%~10%,铁损减少,金属回收率提高1%。

3.4 降低钢中残余元素

使用全废钢冶炼时,由于社会废钢循环使用,有害残余元素较高。冶炼中常因残余元素高而改钢种、倒包及回炉较多,影响连铸正常生产和品种计划的完成。热装铁水后,有效地稀释了钢中残余元素,熔清铬、镍、铜含量全部达到标准要求,保证了品种计划的完成和连铸的连续生产。图6为50t电弧炉热装铁水后,热装铁水比对电炉熔清钢的影响试验结果。

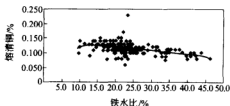


图6 热装铁水比与电炉熔清钢的关系

3.5 对产品质量的影响

对产品质量的影响包括:

- (1) 脱磷时间缩短,说明兑铁水工艺的炉渣脱磷能力比原工艺强,能保证快速脱磷的工

艺要求。

(2) 电炉熔清碳、终点碳提高,避免了钢水过氧化,减轻了精炼炉的脱氧负担,使脱氧更加快速、彻底。

(3) 良好的脱碳和泡沫渣效果,有效地降低了钢中气体含量。

(4) 稀释了钢中有害残余元素,提高了钢水的洁净度。

目前 50t 电炉生产的轴承钢全部符合 2000 标准,齿轮钢满足一汽集团轿车用齿轮要求。

4 经济效益分析

经过研究和优化,热装铁水工艺合理、稳定,冶金效果显著,使 50t 电炉的冶炼电耗分别降低了 $82\text{kW}\cdot\text{h}/\text{t}$,冶炼周期缩短 13min,炉衬寿命大幅度提高。热装铁水工艺有效稀释了钢中残余元素,提高了钢液质量和电炉生产效率,为炉机匹配、达产、达效创造了条件,综合效益吨钢约 36 元,经济效益显著。

5 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 电炉通过热装 30% 的铁水,带入炉内大量的物理热和化学热,促进了炉料的熔化过程。

(2) 通过优化配料、供电、用氧制度、研究泡沫渣工艺等,减少了加料次数、降低了冶炼电耗、缩短了冶炼时间、使电炉的生产效率等各项经济技术指标得到提高,降低生产成本,为实现全连铸奠定基础,并取得良好的经济效益。

(3) 采用热装铁水工艺,提高了钢水质量。

(4) 生产齿轮钢等低碳钢时,热装铁水最佳量为 30%;生产轴承钢等高碳钢时,热装铁水最佳量为 40%。

参考文献

- 1 王竟东. 电弧炉铁水热装工艺的进展. 特殊钢, 2002, 23(2): 33~34
- 2 朱平, 马翠喜. 电弧炉部分铁水热装炼钢生产与效益分析. 江苏冶金, 1996, (5): 29~42
- 3 郭世宝, 刘栋, 张殿军, 等. 100t 电炉兑铁水工艺实践. 炼钢, 2002, 18(1): 15~18

安钢电炉流程生产高碳钢 过程氮含量的控制研究

王世宇 傅杰 李晶

(北京科技大学)

王新江 李子林 段贵生

(安阳钢铁公司)

摘 要:在安阳钢铁公司进行了电炉炉—精炼炉—连铸流程生产高碳钢盘条的生产试验,通过分析各个工序氮含量的变化情况,结合现场具体生产条件,讨论了影响钢中氮含量控制的主要因素。

关键词:电炉炉 高碳钢 脱氮

RESEARCH ON THE CONTROL OF NITROGEN IN HIGH-CARBON STEEL PRODUCE WITH EAF—LF—CC PROCESS

Wang Shiyu Fu Jie Li Jing

(University of Science and Technology Beijing)

Wang Xinjiang Li Zilin Duan Guisheng

(Anyang Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract: Test of production of high-carbon steel with EAF—LF—CC process was made, with the analyzing of the content of nitrogen in every procedure and according to the difference producing conditions, the key factors which affect the control of nitrogen have been discussed.

Keywords: EAF high-carbon steel nitrogen

1 引言

在多数情况下钢中的氮是有害的,可使钢产生时效,影响钢的深冲性能、焊接性能和热加工性能,造成铸坯开裂及晶间腐蚀^[1]。因此,一些高级的钢种对氮有严格的要求,比如高级的热轧钢板氮要求低于 0.004% ^[2],高强度管线钢要求低于 0.003% ^[3],IF冷轧钢要求氮低于 0.0025% ^[4]。对于82B盘条经拉丝、合股制成高强度钢丝、预应力钢丝、钢绞线、钢丝绳等,如果氮高会出现时效明显、合股扭丝易断裂问题。

电炉流程由于废钢中的氮高且在出钢以后的脱氧、精炼及连铸过程中钢液容易吸氮,加之由于液态钢液中很难利用化学反应脱氮、钢液中氮的溶解度高、空气氮分压高及氧、硫等表面活性元素阻碍钢液脱氮等原因,钢液脱氮较为困难。通过电炉流程生产的钢中氮含量高,一般为 $0.008\%\sim 0.012\%$,限制了电炉流程生产一些高级的钢种。为满足安钢—炼铁

厂 EAF—LF/VD—CC 工艺开发新品种,特别是高碳硬线钢的需要,在安钢进行了电弧炉—精炼炉—连铸流程生产高碳钢的生产试验,本文通过分析各个工序钢中氮含量的变化情况,结合现场具体生产条件,讨论了影响钢中氮含量控制的主要因素。

2 试验方法

试验在安钢一炼轧厂分两批进行,生产设备为 100t 带手指烟道竖炉电炉、LF 精炼炉和方坯连铸机。在电炉、LF 精炼炉、中间包和连铸坯几个工位进行取样,通过改变不同的操作工艺和对比不同的钢种来研究氮含量的情况。

试样加工成 $\phi 5\text{mm} \times 40\text{mm}$ 的氧氮分析样,送国家有色金属研究总院经过美国 LECO 公司的 TC-436 型的氧氮测定仪分析,误差 $\pm 0.0002\%$ 。

3 试验结果及讨论

3.1 EAF—LF/VD—CC 流程中氮含量测定结果

两批试验不同浇次氮含量分析结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 第一批试验氮分析结果($\times 10^{-4}\%$)

炉 号	5760	5761	5762	5763	5764
电炉熔清	33	53	60	38	42
电炉出钢	36	59	65	37	52
入 LF	44	56		42	54
渣白后	42	64	71	60	58
喂线前	56	67	71	57	72
出 LF	68	68	49	54	58
大包 45t	62	74	90	71	74
大包浇完	54				72

表 2 第二批试验结果($\times 10^{-4}\%$)

炉 号	9626	9652	9653	9654	9655
电炉熔清	52	59	56	61	43
电炉出钢	64	46	46	49	39
入 LF	68	45	50	58	46
渣白后	80	49	49	67	53
喂线前		65	52		
出 LF	73	67	48	58	54
大包 45t	87	76	66	62	66
大包浇完	80	71	51		

3.2 电弧炉过程钢液中氮含量的变化

电弧炉内钢液的增氮主要包括三个方面:电弧区的增氮、大气中的氮、原材料中的氮。而脱氮主要是利用 C-O 反应的气泡携带法^[3]。

3.2.1 电弧区增氮与原材料对钢液氮含量的影响

在电炉冶炼过程中,钢液氧、硫含量较高,由于其表面活性作用阻碍钢液吸氮。电极加热时,电弧的阴极、阳极轮流位于石墨和钢液上,这部分钢液较其他部位的钢液温度高,当其为阴极时温度为 2400K,为阳极时为 2600K^[6]。当钢液温度超过 2130℃时,氧对氮的影响作用消失,特别是熔清后,泡沫渣渣层厚度应高于冲击凹坑深度。第一批试验中 MgO 含量(小于 6%)低,渣黏度低,泡沫渣渣得不好使得渣层厚度有可能低于冲击凹坑深度,造成钢液吸氮。

第二批试验较之第一批试验熔清后氮含量普遍较高,第一批平均约 0.0045%,第二批平均接近 0.0059%,有第一批中取样不严格的因素,原材料废钢的品质应该是主要因素,这跟过去一两年的国内情况比较吻合,废钢材料逐渐紧缺,品质下降。

3.2.2 铁水加入量对钢液氮含量的影响

电炉冶炼期间吹氧脱碳时,碳氧反应区温度可达 2600℃左右,这一温度区氧、硫因表面活性对阻碍钢液脱氮的影响消失,故尽管 [O]、[S] 高,也能通过 CO 气泡携带脱氮,所以在电弧炉内一般采用高配碳、大供氧量提高电弧炉的脱氮能力。研究不同铁水比对钢液出钢氮含量的影响,如图 1 和图 2 所示。

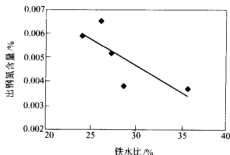


图 1 同一批废钢不同铁水比对出钢氮含量的影响(第一批)

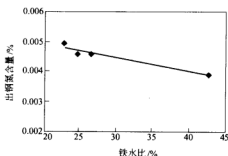


图 2 同一批废钢不同铁水比对出钢氮含量的影响(第二批)

随着原材料中铁水量的增加,特别是对于加入同一批废钢的情况下,出钢氮含量几乎成直线降低。这是因为首先铁水本身的氮含量较低,具有稀释钢液中氮的作用,还有即是钢液的脱氮量与 C-O 反应生成的 CO 气泡量成正比,熔池剧烈的碳氧反应能有效地降低出钢时的氮含量,铁水配比的提高本身就是提高了炉料的配碳量。

3.2.3 供氧制度对钢液氮含量的影响

对于同一批废钢,当铁水加入量基本相同时,出钢氮含量却能相差较大。如图 1 中所示铁水加入比为 26.1%及 28.4%时,出钢氮含量分别为 0.0065%及 0.0038%,这是由于电炉冶炼期间供氧强度不同所致。在较高的吹氧强度下,熔化前期脱碳迅速,能够使熔池中的氮

含量很快降低,但此时尚有部分废钢未完全熔化,这部分废钢熔化带入的氮由于熔池已没有足够的碳氧化而难以脱除,出钢氮含量较高;相反,在较低的吹氧强度下,熔池中氮含量起初下降较慢,但在冶炼后期由于废钢熔化引起钢液中的氮回升也较慢,出钢氮含量较低。其实,这也是为了保证在真正熔清后的碳含量,进而保证熔清到出钢的脱碳量。第二批试验在废钢品位不好的情况下保证供氧制度前低后高,出钢氮含量控制在 0.0050% 以下,生产钢种为高碳钢却限制了进一步的脱碳、脱氮,这就要求炉料更高的配碳量及控制好供氧制度。

3.2.4 电炉出钢时工艺对钢液氮含量的影响

两批试验分别采用了经铝脱氧和不用铝脱氧出钢工艺,出钢前后氮含量的变化如表 3 和表 4 所示。

表 3 出钢过程不用铝脱氧,出钢前后钢液中的氮含量变化($\times 10^{-4}\%$)

出 钢	64	46	49	39
钢 包	68	50	58	46

表 4 出钢过程经铝脱氧,出钢前后钢液中氮含量的变化($\times 10^{-4}\%$)

出 钢	38	65	37	52
钢 包	44	71	42	54

电炉在出钢过程中如果深脱氧使得溶解氧很低,并且不注意保护,吹氩搅拌造成钢液面裸露的话就会造成钢液严重增氮。安钢采用偏心底出钢(EBT),试验时部分采用铝脱氧,由试验数据可以看到,该过程中 $[O]$ 在 0.009%~0.032%之间;出钢过程不用铝脱氧,出钢前后钢液中氮含量变化有 0.0006%;出钢过程采用铝脱氧,该过程平均增氮 0.000625%。可见,只要注重保护的话出钢过程是否采用铝脱氧均可以控制较理想的增氮量。因此,这里一定要控制吹氩搅拌强度,不能吹开渣层,防止脱氧钢液裸露。

3.3 LF 过程钢液中氮含量的变化

LF 过程增氮严重,平均增氮 0.0013%。该过程增氮的主要原因一部分是原材料中的氮,一部分为电炉区气体电离增氮。另外,LF 过程中为脱氧钢液,而为了化渣、均匀成分和温度并且促使夹杂物的上浮就会进行较大功率的搅拌,如果钢液与大气接触就会造成严重的增氮,个别炉次在 LF 中增氮严重应该是这个原因。因此,在该过程中一方面要造好埋弧渣,控制搅拌强度,避免钢液与大气接触;另一方面,也要选择氮含量较低的原料。

3.4 连铸过程钢液中氮含量的变化

连铸钢液脱氧良好,只要与大气接触就会吸氮。连铸过程中为了防止二次氧化和吸氮,普遍采用保护浇注,钢液由大包到中间包采用长水口保护,为了让连接处达到完全密封,不让空气吸入,采用氩气封。中间包到结晶器用浸入式水口和保护渣保护,使得钢液与空气完全隔离开来,钢液从中间包到结晶器吸氮很弱,一般增氮量不大于 0.0002%。连铸过程钢液的增氮主要是发生在钢液由大包到中间包的环节上。从试验数据可以看到,在浇铸开始时氮含量升高平均 0.0012%,在每包的浇铸后期氮含量逐渐回落,这时候中间包较大包中的氮含量升高平均 0.0004%~0.0005%。可见,在做好大包至中间包钢液的保护中,

控制换包时钢液氮含量的波动是一关键,这就要保证中间包氩封及钢包的自动开浇。

4 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 造好泡沫渣能够减少电弧炉中电弧区增氮,废钢质量也是影响电弧炉中钢液氮含量的一个因素。

(2) 随着铁水比的增加,出钢氮含量下降。供氧制度也是决定出钢氮含量的一个因素,前期不应该有强供氧,以保证熔清时的碳含量,进而保证熔清至出钢过程中的脱碳量和脱氮量。

(3) 出钢过程中如果能保证吹氩搅拌强度,无论脱氧钢液与否均能控制该过程的增氮量。

(4) LF中应造好埋弧渣避免脱氧钢液裸露,也要选择氮含量较低的合金料;连铸换包时钢液容易吸氮,要保证中间包氩封及钢包的自动开浇。

参考文献

- 1 傅杰,陈恩普,等.特种冶金.北京:冶金工业出版社,1982;62~64
- 2 Cotton HC. Steel cleanness requirements in the oil industry, clean steel. In: Proceedings of the Third International Conference on Clean Steel, Balatonfured, Hungary, June 1986; 12~19
- 3 Wolfdietrich Fix, Werner Loscher, Hans-Eike Wiemer. Functions of secondary metallurgy in the making of micro alloyed high-strength pipe steels with very low C, S, and N contents. In: Proceedings of the International Conference Secondary Metallurgy, Aachen, Federal Republic of Germany, September, 21~23, 1987; 171~183
- 4 Fruehan RJ, Goldsein D. Behavior of DRI and its effect on nitrogen in the EAF. In: 5th European Electric Steel Congress, Paris, France, June 19~23, 1995; 25~36
- 5 傅杰. 钢冶金过程动力学. 北京:冶金工业出版社, 2001; 165
- 6 马廷温. 电炉炼钢学. 北京:冶金工业出版社, 1990; 5

莱钢 50t 电炉炉壁碳—氧喷吹系统的应用

刘建辉 朱 荣

(北京大学)

王勤朴 王广连 吴京华 王 胜

(莱芜钢铁股份有限公司特殊钢厂)

摘 要:莱钢特钢厂 50t 电炉采用超音速集束炉壁碳—氧枪,具有助熔、脱碳、二次燃烧、喷粉等功能,喷吹系统采用自动控制方式。应用结果表明,电炉冶炼周期缩短 9.8min,冶炼电耗降低 $38\text{kW}\cdot\text{h}/\text{t}$,电极消耗降低 $0.85\text{kg}/\text{t}$ 。实现了电炉全过程自动供氧。

关键词:电炉炼钢 碳氧枪

APPLICATION OF CARBON-OXYGEN-BLOWING SYSTEM IN 50t EAF LAIWU IRON AND STEEL

Liu Jianhui Zhu Rong

(University of Science and Technology Beijing)

Wang Qipu Wang Guanglian Wu Jinghua Wang Sheng

(Laiwu Iron and Steel Group Co., Ltd.)

Abstract: The supersonic collective carbon-oxygen-blowing system used in 50t EAF at the Special Steel plant of Laigang. It has properties such as intensity-melting, post combustion and power-blowing etc. The blowing system adopts automatic controlling. The application results show by using it the tap cycle is shorten by 9.8min, the electric energy consumption of per ton steel is decreased by $38\text{kW}\cdot\text{h}$, the electrode consumption of per ton steel is decreased by 0.85kg and the automatic blowing oxygen in the whole course is also realized.

Keywords: EAF steelmaking carbon-oxygen-blowing

1 引言

电炉炼钢的生产效率相当程度上依赖于氧气的使用情况,如何高效地将氧气输入到电炉炉内,对提高电炉炼钢的冶炼节奏、提高生产效率、降低冶炼成本是非常重要的。自 1998 年以来,莱钢特殊钢厂与北京大学冶金学院朱荣教授在电炉供氧技术方面进行了多项合作,主要内容有:电炉炉门水冷碳—氧枪、电炉炉壁氧—燃(煤、油)助熔及二次燃烧技术、电炉 EBT 氧枪,电炉用氧模块化技术等,取得了良好的经济效益和社会效益。2003 年初,为适应不断提高生产节奏的需要,特别是电炉热装铁水工艺后,现有电炉供氧系统表现出在供氧强度、脱碳速度等方面的不足。进而合作开发了 50t 电炉炉壁集束碳—氧喷吹系统。近两年的使用结果表明,该系统工艺应用合理,技术可靠,具有自动化程度高,操作简便、故障率低、安全可靠特点。同时,也使莱钢 50t 电炉的各项经济技术指标达到国内领先水平。

2 系统设计

2.1 氧枪的主要功能

50t 电炉主要参数如表 1 所示。针对以上存在的问题及 50t 电炉的实际情况,确定氧枪方案如下:采用 3 支炉壁超音速集束碳—氧喷枪,其中炉门两侧各 1 支,炉后 1 支。

表 1 电炉工艺参数

名 称	参 数	名 称	参 数
公称容量/t	50	实际出钢量/t	55
变压器功率/MV·A	35	实际使用功率/MV·A	23
炉壳直径/mm	4600	经常性装料/次	3
炉内容积/m ³	35	冶炼周期/min	59.3
电极直径/mm	500	铁水兑入量/%	30~35

氧枪主要功能如下:

(1) 脱碳。为使氧气射流以同样的速度到达熔池,氧枪的安装方式与传统的安装方式相比较,安装位置更接近熔池。射流到熔池的距离与传统的安装方式相比缩短了 40%~50%。这样仅需要较低的氧气流量就能获得同样的脱碳速率,在超音速射流条件下,平均脱碳速度可达 0.06%/min,在温度、渣况合适时最大可达 0.10%~0.12%/min,且由于提前供氧等脱碳时间范围也大大加宽,尤其有利于那些铁水或生铁比例较高的情况或冶炼低碳品种。

(2) 助熔及二次燃烧。炉壁氧枪射流创造性地对燃烧室进行设计并产生了主氧和环氧两种射流,保证合理的射流结构,根据熔化不同阶段,始终保持最大最有效的加热面积,同时还可避免不恰当的吹氧形成的炉料“搭桥”砸断电极。喷吹系统的安装方式根据二次燃烧的特点,将熔池内的燃烧与熔池上方的燃烧有机结合起来,大大提高了热效率。

(3) 喷泡沫渣。与传统的喷吹装置相比,每套喷射系统设有一个喷射口可调节碳喷射导管,并且紧密靠近燃烧器,有效防止由于炉渣而堵塞喷射口,利用模块化技术结合 PLC 计量控制喷粉量及炉中多点喷射能力进行吹氧和喷吹碳粉,泡沫渣效果好。

2.2 氧枪结构及工艺参数确定

2.2.1 氧枪结构

氧气射流脱碳的能力取决于氧气到达熔池的速度,射流速度越高脱碳能力越强,氧气的效率越高。超音速集束炉壁碳—氧枪采用两路供氧,主氧作用为脱碳,环氧主要是点火、二次燃烧。喷碳设计在铜质冷却块上,采用两处喷吹碳粉(前后各 1 支)。

2.2.2 工艺参数确定

(1) 根据脱碳要求,吨钢氧耗按 50m³/t(标态)计算,氧枪的射流马赫数设计为 2.2,3 支炉壁枪小时最大氧气流量为 4500m³/h(标态)。

(2) 单支氧枪流量设计能力为 1500m³/h(标态),总脱碳供氧强度的最大设计能力为 1.2m³/(t·min)(标态)。

(3) 氧枪点火及二次燃烧采用环氧方式解决,单支氧枪的设计环氧流量为 200~

300m³/h(标态)。

(4) 碳粉喷吹能力为 15~20kg/min, 料罐容积为 1.45m³, 装入量为 800kg。

(5) 氧气管道供气能力为 6000m³/h(标态), 氧气压力为 0.7~1.6MPa, 如表 2 所示。

(6) 3 支氧枪冷却水流量为 15~20t/h, 水压为 0.4MPa, 3 支氧枪铜质水冷块的水流量为 20~30t/h, 水压为 0.4MPa。

(7) 为了更有效地脱碳, 安装角度与熔化的钢液面成 42°~45°, 氧枪射流距液面 400~450mm, 系统在冶炼过程中可以较早地进行喷吹, 且有效地避免射流对耐火材料的直接冲击, 铜质的水冷箱也有助于降低耐火材料的热负荷。如图 1 所示。

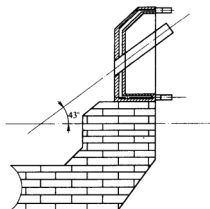


图 1 喷吹系统的安装位置

表 2 系统设计参数

项 目	常 用 值	最 大 值	备 注
管道氧流量/m ³ ·h ⁻¹	2000~5000	6500	
主氧流量/m ³ ·h ⁻¹	700~900	1500	
压缩空气压力/MPa	0.50~0.70		水分<0.5
环氧流量/m ³ ·h ⁻¹	200~300	500	
氧枪压力/MPa	0.7~1.0	1.6	
碳粉喷吹流量/kg·min ⁻¹	10~15	20	
氧枪冷却水流量/t·h ⁻¹	16~18	20	
铜质水冷块水流量/t·h ⁻¹	20~25	30	

2.3 喷吹控制系统

控制系统采用自动控制方式, 由 PLC 配一次仪表实现, 采用工控机控制。系统控制原理如图 2 所示。

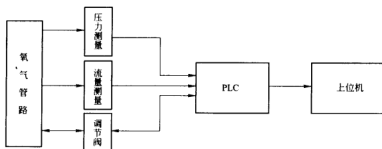


图 2 系统控制原理

碳粉的喷吹,采用无水压缩空气,气源分为主吹、罐冲压、吹扫(防堵)及阀门控制等气源。

3 技术应用效果

根据 2003 年的运行效果,自使用超音速集束碳—氧枪以来,电炉的主要生产技术指标大大提高,新工艺与原工艺的技术经济指标对比见表 3。电耗水平在同类电炉中是最低的,电炉冶炼周期最低达到 38min,日产 33 炉钢以上,最高日产 36 炉。氧耗降低 $7\text{m}^3/\text{t}$ (标态),电炉的冶炼节奏发生质的变化,采用超音速强化供氧是提高电炉生产率的最佳选择。由于采用超音速集束碳—氧喷吹技术,炉渣中的 FeO 含量得到有效控制,碳粉均匀喷入炉内,泡沫渣效果较好,利于长弧操作,提高电炉效率和热效率。

表 3 新工艺与原工艺的技术经济指标对比表

名 称	新 工 艺	原 工 艺	差 值
出钢量/t	55	50	5
二次电压/V	468	468	0
冶炼周期/min	49.5	59.3	-9.8
冶炼电耗/ $\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{min}^{-1}$	230	268	-38.0
氧气消耗(标态)/ $\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$	55	62	-7.0
供电时间/min	32	38	-6.0
炉渣 $\text{FeO}/\%$	19.3	23.2	-3.9
电极消耗/ $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	1.94	2.79	-0.85

生产中存在以下问题需要改进:

- (1) 碳粉供应系统存在喷粉射流速率较小,泡沫渣效果较差,影响冶炼效果,需对设备、工艺进一步改进。
- (2) 氧枪水冷系统尺寸及位置需进一步改进、实践、优化,提高氧气的利用率。
- (3) 冶炼工艺参数需进一步优化,保证系统处于最佳工作状态。

4 结论

通过上述分析可得到以下结论:

- (1) 采用超音速集束碳—氧喷吹系统技术后,电炉冶炼时间缩短 9.8min,降低电耗 $38\text{kW} \cdot \text{h}/\text{t}$,电极消耗降低了 $0.85\text{kg}/\text{t}$ 。
- (2) 超音速集束碳—氧喷吹系统的开发应用填补了国内空白,实现电炉冶炼全程优化供氧,达国际先进水平。
- (3) 超音速集束碳—氧喷吹系统大大降低了工人的劳动强度,提高了生产效率。

USTB 氧气喷吹系统在衡钢电弧炉上的应用

焦 兵 朱 荣 李晓强 仇永全 宁建成 宋景凌

(北京科技大学)

(衡阳钢管厂)

摘 要:本文介绍了衡钢 1 号 EBT 电弧炉应用 USTB 氧气喷吹系统的具体情况,其冶炼周期缩短了 28.3min,冶炼电耗降低 63.2kW·h/t,冶炼成本下降 20 元/t,生产作业率得到提高。

关键词:氧气喷吹系统 电弧炉 泡沫渣

APPLICATION OF OIL-OXYGEN INJECT SYSTEM ON THE EAF OF HENGYANG STEEL TUBE MILL

Jiao Bing Zhu Rong Li Xiaoqiang Qiu Yongquan

(University of Science and Technology Beijing)

Ning Jiancheng Song Jingling

(Hengyang Steel Tube Mill)

Abstract: This article introduce the concretely application of the USTB oxygen inject system on the No. 1 EBT EAF of the Hengyang Steel Tube Mill. With using the USTB oxygen inject system, the tap to tap time has been reduced 28.3min, while the power consumption was reduced about 63.2kW·h/t, the cost of steelmaking was reduced 20yuan/t, and the efficiency has been improved.

Keywords: oxygen inject system electric arc furnace foam slag

1 引言

电弧炉发展的一个大趋势是大量应用化学能,目前电弧炉炼钢中化学能在电炉能量输入中已经达到 30%以上^[1],如何大量而有效地利用油、氧等辅助能源,是缩短冶炼周期,降低电能消耗的重要手段。北京科技大学冶金喷枪研究中心在氧气喷吹系统的应用技术方面经过多年的发展和完善,已经比较成熟。2004 年 5 月,北京科技大学与衡阳钢管股份有限公司合作,对其 30t 电弧炉进行改造,显著地改善了电炉的运行指标,达到了增产节能的目的,取得了良好的经济效益。

2 企业概况及工艺条件

衡钢炼钢分厂 1 号 30t 电炉以前采用全废钢冶炼,平均日产 11 炉,具体工艺条件如表 1 所示。

表 1 30t EBT 电炉主要参数

公称容量	30t	平均出钢量	40t
电极直径	450mm	炉盖及炉壳的冷却方式	管式水冷
变压器容量	16000kV·A	平均脱碳速度	0.03%/min
炉壳内径	4600mm	氧 气 压 力	0.8~1.2MPa

3 技术内容

3.1 工艺流程

USTB 氧气喷吹系统由油泵站、喷吹控制系统、氧气控制系统和压缩空气控制系统以及炉壁喷枪组成。其工艺流程为:将油、压缩空气、氧气分别通过不同的管路送至喷枪;油经空气雾化与氧气混合后喷入炉内燃烧,产生高温火焰加热、熔化废钢。

3.2 电炉的冷区分布与油氧烧嘴的布置

炉壁喷枪包括四支油氧烧嘴,一支脱碳氧枪,一支碳枪与一支 EBT 助熔氧枪。根据冷区的位置,将烧嘴和氧枪在炉上的分布如图 1 所示。

3.3 USTB 氧气喷吹系统各部分的作用

油氧烧嘴:以 0 号柴油为燃料,经干燥压缩空气雾化与氧气在喷枪出口处燃烧,用以加热熔化废钢。在油氧烧嘴的作用下,冷区的废钢迅速自熔。炉内各区总的废钢熔化速度趋于平衡。由于采用留钢操作,可以在刚加入废钢的时候就开启油氧烧嘴,这样相对于传统氧枪可提前 4~5min 向炉内提供化学能,有效地缩短了熔化期的时间^[2]。

脱碳氧枪:在熔化期内可进行助熔作用,协助吹氧管熔化炉门处废钢。在氧化期中,对钢水进行脱碳升温。该枪氧流量大,能更好地搅动熔池,推动钢水流动,有利于钢水温度、成分的均匀性。脱碳氧枪的右边还有一个喷碳枪,这种平行布置有利于泡沫渣的快速形成,并防止喷碳枪的堵塞。以前氧化期脱碳主要靠炉门自耗式吹氧管,脱碳速度仅为 0.03%/min,如果吹氧管配合脱碳氧枪,其脱碳速度可达 0.08%~0.12%/min,节省时间 3~6min,有利于那些生铁比例高的情况或冶炼低碳品种。

炉壁碳枪:在 1 号枪位处加一支碳枪,在吹氧的同时向炉内喷入碳粉,连续不断的激烈的碳氧反应,使炉渣产生大量 CO 而发泡^[3],从而使全程泡沫渣埋弧冶炼成为可能。

EBT 助熔氧枪:EBT 区是 EBT 电炉最大滞后熔化区,采用 EBT 助熔氧枪后,EBT 冷区废钢熔化速度与熔池相当,基本消除了废钢到熔化后期才熔或未熔清的现象^[4]。

3.4 油氧喷吹参数的确定(表 2)

油氧枪:柴油与氧气充分燃烧时,每 1L 柴油约需氧量为 2.2m³(标态),每支油氧枪柴油流量为 100~150L/h,氧气一部分与油燃烧,另一部分参与二次燃烧,因此氧气流量设为 500~800m³/h(标态)。为充分雾化柴油,提高燃烧效率,雾化空气流量设为 100~200m³/h(标态)。

脱碳氧枪:采用马赫数为 2.0 的拉瓦尔喷枪设计,最大喷吹量可达 1500m³/h(标态)。

碳枪:喷粉量随着冶炼时间的变化而变化,范围约为 0~50kg/min。当没有碳粉喷吹时,碳枪的吹扫空气通过碳枪管道进入炉内防止其堵塞。吹扫空气压力应稳定在 0.4MPa 以上。

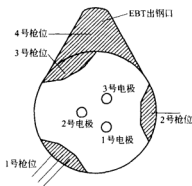


图 1 冷区和氧枪布置示意图

表 2 各喷枪的设计参数

喷枪类别	流量类别	流量范围	公称压力
油氧枪(每支)	氧 气	500~800m ³ /h(标态)	0.8~1.2MPa
	空 气	100~200m ³ /h(标态)	0.4MPa 以上
	柴 油	100~150L/h	0.4MPa 以上
脱碳氧枪	氧 气	500~1500m ³ /h(标态)	0.8~1.2MPa
喷 碳 枪	碳 粉	0~50kg/min	
	空 气		0.4MPa 以上
EBT 氧枪	氧 气	150~600m ³ /h(标态)	0.8MPa 以上

EBT 助熔氧枪:没有脱碳任务,流量大易导致电炉盖板氧化烧损,因此流量范围控制在 150~600m³/h(标态)。

3.5 USTB 氧气喷吹系统的自动控制

操作系统通过 PLC 执行多个不同的操作程序对各喷吹参数进行自动控制。将一个冶炼周期分为一批料、二批料、三批料三个操作部分,每个操作部分有柴油、雾化空气、氧气的流量与时间设置。执行的时候,工控机将控制量转换成控制信号传送给调节阀控制氧枪流量,以此实现操作的自动控制。

4 工艺效果和经济性分析

根据 2004 年 8~10 月的生产实际,将油氧枪运行正常后与原工艺的生产指标对比,如表 3 所示。

表 3 油氧喷吹系统使用前后的对比

指 标	新 工 艺	原 工 艺	差 值/%
电耗/kW·h·t ⁻¹	328.7	391.9	-63.2
冶炼周期/min	91.7	120	-28.3
氧耗/m ³ ·t ⁻¹	65	35	+30
油耗/kg·t ⁻¹	3.5	0	+3.5
电极消耗/kg·t ⁻¹	3.14	3.44	-0.3
金属收得率/%	91	90	+1
吹氧管/kg·t ⁻¹	1.3	3.5	-2.2

从表 3 统计,一次料、二次料的熔化时间均缩短了 5~6min,三次料熔化时间缩短了 4~5min。从表 3 中可以看到,由于 USTB 氧气喷吹系统的使用,提高了电炉的能量供应,废钢升温熔化速度加快,缩短了冶炼周期,冶炼周期平均缩短了 28.3min,降低电耗 63.2kW·h/t。虽然增加了氧气和柴油的消耗,但综合成本还是下降 10 元。以 1 号炉每年生产 15 万 t 钢计算,一年可节约成本 150 万元。冶炼周期的缩短,使得每年的钢产量增加 4 万 t,增产幅度为 27%。

5 结论

衡钢 30t 电炉采用 USTB 氧气喷吹系统后,冶炼时间缩短 28.3min,电耗下降 63.2kW·h/t,综合成本下降 10 元,生产量增加 4 万 t,生产率大大提高,取得了预期的目的,达到了国内同类电炉的领先水平。

北京科技大学冶金喷枪中心首创了电炉冶炼喷吹系统自动化的思想,并在衡钢 30t 电炉上取得了成功的工业应用。与传统电炉喷吹控制系统相比,更具有规范性、科学性、有序性,真正实现了无人操作的自动控制,是我国电炉冶炼过程控制自动化的一个重大突破,同时为我国中小电炉的改造和发展提供了思路。

参考文献

- 1 李士琦,等.现代电弧炉炼钢.北京:中国原子能出版社,1995;106~118
- 2 周建男,等. Pyrelance 氧枪系统在 50t UHP 电弧炉上的应用.特殊钢,2001,(8):40
- 3 曾玉清.高效炼钢电弧炉设备.工业加热,2004,(1):57~60
- 4 张义才,等. UHP EAF 新型氧枪研制及应用.炼钢,2000,(6):20~22

单嘴精炼炉混匀特性水模型研究

赵建 王华 成国光 张鉴 范光前

(北京科技大学)

余志祥 汪小川 区铁 袁伟霞

(武汉钢铁公司)

摘要:针对武汉钢铁公司 250t 单嘴精炼炉装置进行了水模型搅拌特性的研究, 得出了物理模型的准数方程:

$$\frac{\tau Q}{d_s H} = e^{18.7049} Fr'^{0.2277} \left(\frac{H}{D_s}\right)^{4.8812} \left(\frac{h}{D_s}\right)^{-0.0767} \left(\frac{h_{\text{插}}}{D_s}\right)^{0.9334} \left(\frac{\rho_s}{\rho}\right)^{-0.9207} \bar{\tau}_s^{-0.6931} \\ e^{[-37.1846 \left(\frac{h}{D_s}\right) + 28.3947 \left(\frac{h}{D_s}\right)^2]}$$

研究表明, 提高真空度、增大吹气流量、合理调节单嘴插入深度、选用合适的钢包底吹气位置, 可获得较短的混匀时间。

关键词:水模型 精炼炉 真空脱碳

THE WATER MODEL OF SINGLE SNORKEL REFINING FURNACE

Zhao Jian Wang Hua Cheng Guoguang Zhang Jian Fan Guangqian

(University of Science and Technology Beijing)

Yu Zhixiang Wang Xiaochuan Ou Tie Yuan Weixia

(Wuhan Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract: A water model has been carried out to measure the stirring performance for the single snorkel refining furnace with the ladle capacity of 250ton of Wuhan Iron and Steel Co. The criterion equation about the physical model was deduced as follows:

$$\frac{\tau Q}{d_s H} = e^{18.7049} Fr'^{0.2277} \left(\frac{H}{D_s}\right)^{4.8812} \left(\frac{h}{D_s}\right)^{-0.0767} \left(\frac{h_{\text{插}}}{D_s}\right)^{0.9334} \left(\frac{\rho_s}{\rho}\right)^{-0.9207} \bar{\tau}_s^{-0.6931} \\ e^{[-37.1846 \left(\frac{h}{D_s}\right) + 28.3947 \left(\frac{h}{D_s}\right)^2]}$$

It is shown that a shorter mixing time can be acquired by reducing the vacuum pressure, increasing the blowing rate, regulating the single snorkel inserting depth properly and choosing the right bottom blowing location of the ladle.

Keywords: water model refining furnace vacuum decarburization

1 引言

RH 作为冶炼超低碳钢的最有效手段已经在国内外得到了广泛的应用^[1~4]。随着冶金工艺的快速发展, 炼钢厂希望 RH 获得更高的精炼效率, 也就是在有限的时间内使钢液中

的碳含量进一步极低化。近年来日本研制开发了一种新的精炼炉(RED A)^[5],在钢的超低碳冶炼方面得到了成功的应用,使得钢中碳含量可以在 30min 内达到了 0.0003%。

北京科技大学早在 20 世纪 70 年代就与大连钢厂合作研制开发了与 RED A 炉极为相似的新型精炼炉——单嘴精炼炉,并成功地冶炼出了高级别军工钢(低氧、低气体)。进而 20 世纪 90 年初,通过将长城特钢厂原有的 RH 炉改造成 40t 单嘴炉,成功冶炼出了高级别轴承钢^[6]。本文主要是结合武钢 250t 转炉冶炼超低碳钢进行研究,目的主要是通过水模型研究这种新型炉子的精炼搅拌特性,这方面的工作在我国尚属首次。

2 实验原理及方法

单嘴精炼炉(如图 1)是一种与 RH 类似的精炼设备,把 RH 上升管与下降管合并为一个直筒状单嘴,采用钢包底偏心吹气,使得钢液在真空室内形成循环,达到去气、脱碳的作用。根据相似原理,要做到模拟相似,除了几何相似外,还需要满足修正的 Fr 准数相等。

水模型是根据武钢 250t 钢包按比例(水模型:实际设备=1:6)设计得到。实验装置如图 2 所示。在水中加入 KCl 溶液作为示踪试剂,测量水中电导率,通过对电导率的监测得出混匀时间。采用 6×6^3 正交实验方案设计^[7],共进行 18 组实验,各因素不同水平如表 1 所示。

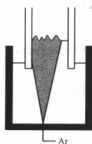


图1 单嘴精炼炉

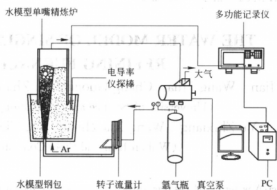


图2 单嘴精炼炉水模型装置

表1 各因素水平参数一览表

影响因素	不同水平	说明
$Q(\text{标态})/\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	6, 12, 24, 36, 48, 60	标态下底吹气体流量
A	$\text{N}_2, \text{CO}_2, \text{O}_2$	气体种类
H/m	0.4671, 0.4954, 0.5235	钢包内液体深度
h/mm	245.9, 170.80	单嘴内液体高度 ^①
$h_{\text{插}}/\text{mm}$	30, 106, 140	单嘴插入深度
r/R	0.5, 0.385, 0.75	底吹气位置 ^②
\bar{x}_k	位置 1, 2, 3	加试剂位置 ^③

① h 指单嘴内液柱高度(超出钢包液面部分), 用其高度(与实际装置内钢水高度相似)来模拟真空度;

② 其中, r 为透气砖中心与钢包底面中心的距离, R 为单嘴内衬半径, 所以 r/R 表示底吹气位置;

③ 加试剂位置, 如图 3 所示。

开始实验时,先开真空泵,使单嘴内液柱达到指定高度,开始在钢包内加入一定浓度的 KCl 溶液,调节转子流量计,使氩气流量达到要求。与此同时,打开记录仪和计算机,通过电导率仪探棒对钢包内的混匀情况进行监测,当钢包内液体电导率变化缓慢时,停止记录并关闭各仪器。通过整理计算得出混匀时间。

3 实验结果及分析

对实验结果进行回归分析,得出主要准数(修正 Fr 准数以及和谐性准数)的准数方程:

$$\frac{\tau Q}{d_n H} = e^{18.7049} Fr'^{0.2277} \left(\frac{H}{D_{\perp}}\right)^{4.8812} \left(\frac{h}{D_{\perp}}\right)^{-0.0767} \left(\frac{h_{ms}}{D_{\perp}}\right)^{0.9334} \left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^{-0.9207} \bar{\tau}_s^{-0.6931} e^{[-37.1846(\frac{r}{R}) + 28.3947(\frac{r}{R})^2]} \quad (1)$$

其中:

$$Fr' = \frac{Q^2 \rho_g}{k' d_n^3 g D_{\perp} \rho_l}$$

$$k' = \pi / 4 q^2$$

式中 τ ——混匀时间, s;

d_n ——透气砖直径, m;

ρ_g, ρ_l ——分别为底吹气体密度和钢包内液体密度, kg/m³;

D_{\perp} ——钢包口内衬直径, m;

Fr' ——修正弗劳德数;

q ——透气率。

$Q, h, h_{ms}, r/R, \bar{\tau}_s$ 见表 1 说明部分。以下对各因素进行进一步分析讨论。

3.1 吹气流量对混匀时间的影响

通过准数方程可以得到吹气流量对混匀时间的影响关系:

$$\tau = 15.649 Q^{-0.5446} \quad (2)$$

图 4 描述了吹气流量对混匀时间的影响曲线。由图 4 可以看出,随着吹气流量的增大,混匀时间不断减小。特别是在 0.001~0.004 m³/s(标态)内(对应实际装置的吹氩流量为 6~24 m³/h(标态)),吹气流量对混匀时间的影响尤为明显。很多研究结果都有同样的结论^[8]。Zlokarmik 等人发现混匀时间与 $Q^{-0.5}$ 成正比,该结果与本次实验结果相似。

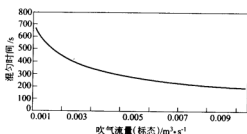


图 4 吹气流量对混匀时间的影响

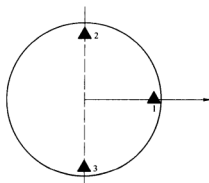


图 3 加 KCl 试剂位置

3.2 单嘴内液体高度对混匀时间的影响

通过准数方程可以得到单嘴内液柱高度对混匀时间的影响关系:

$$\tau = 194.86h^{-0.0767} \quad (3)$$

由式(3)可以知道,随着液柱高度的增高混匀时间有减小趋势。值得说明的是,相对于吹气流量来说,单嘴内液柱高度对混匀时间的影响并不很显著。原因可能是水模型没有达到实际真空度,同时也没有考虑温度的影响,所以实际生产中的真空度的影响应较本实验强烈得多。

3.3 单嘴插入深度对混匀时间的影响

通过准数方程可以得到混匀时间与单嘴精炼炉的插入深度之间的关系:

$$\tau = 1762.95h_{\text{in}}^{0.9334} \quad (4)$$

图5描述了单嘴插入深度与混匀时间的关系。由图5可以看出,单嘴插入深度对混匀时间的影响近乎成线性关系,随着深度的增大混匀时间近乎线性变大。原因可能是,单嘴插入深度的增加,使得钢包内衬和单嘴外层之间的间隙中容纳了更多的液体,增大了混匀时间。

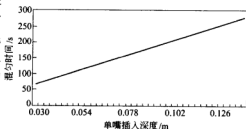


图5 单嘴插入深度对混匀时间的影响

3.4 底吹气位置对混匀时间的影响

通过准数方程可以得到混匀时间与底吹气位置的关系:

$$\tau = 4.71 \times 10^6 e^{[-37.1846(\frac{r}{R}) + 28.3947(\frac{r}{R})^2]} \quad (5)$$

图6描述了吹气位置与混匀时间的关系。由图6可以看出,吹气位置的不同对混匀时间有不同影响,吹气位置在 0.66 (r/R) 附近混匀时间最短。对吹气位置函数 $f(\frac{r}{R}) = -37.1846(\frac{r}{R}) + 28.3947(\frac{r}{R})^2$ 进行了最值计算,计算得到当 $\frac{r}{R} = 0.6548$ 位置时, $f(\frac{r}{R})$ 有最小值,并画图进一步确定了优化的吹气位置,如图7所示。

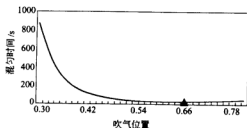


图6 底吹气位置对混匀时间的影响

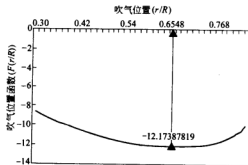


图7 吹气位置函数曲线

由图7可以看出,吹气位置函数在 $0.6548(r/R)$ 位置处位置函数有最小值。这说明在此位置处混匀时间有最小值,也就是说这个位置是水模型的最佳吹气位置。在实际生产中,要考虑温度对气泡膨胀的影响后进一步具体确定。

4 结论

结合武钢250t单嘴精炼炉进行了水模型研究,研究得出:

(1) 增大气体流量会使混匀时间减小,且在 $0.001\sim 0.004\text{m}^3/\text{s}$ (标态)范围内(对应实际装置的吹氩流量为 $6\sim 24\text{m}^3/\text{h}$ (标态))作用最明显。

(2) 单嘴内液柱高度(只模拟实际装置的液体高度(与真空度相对应))对混匀时间的影响与吹气流量对混匀时间的影响作用相同,即增高单嘴内液柱高度会缩短混匀时间,实际生产真空度要远大于模型实验,所以对混匀时间的影响更明显。

(3) 插入深度对混匀时间的影响曲线呈线性增大关系。建议在工艺条件许可情况下,插入深度尽量要小。

(4) 找到了适合水模型的最佳吹气位置 $0.6548(r/R)$ 。

参考文献

- 1 韩海鹰,贾斌,等. RH真空处理过程中钢包内钢水流动及其对脱碳的影响. 包头钢铁学院学报, 2000, 19(2): 19
- 2 汪明东,李扬州,等. RH钢水真空处理技术现状. 钢铁钒钛, 1977, 18(4): 35
- 3 卢艳青,陈水范. RH真空脱碳过程的水模科技大学实验研究. 中国稀土学报, 2002, 20: 159
- 4 张鉴. RH循环真空除气法的新技术. 炼钢, 1996, 32
- 5 Aoki H, Kitamura S, Miyamoto K. Development of new secondary refining process—REDA. Iron and steel making, 1999, 17~21
- 6 成国光. 单嘴精炼炉冶炼轴承钢工艺的研究. [学位论文]. 北京: 北京科技大学冶金学院, 1992
- 7 白新桂. 数据分析与试验优化设计. 北京: 清华大学出版社, 1989
- 8 Krishna GG Murthy, Mehrotra SP. Mixing in liquid baths by gas injection. Metall. Trans., 1988, 19B(6): 885~892

RH-MFB 精炼钢水温度预测模型研究

吴 凯 刘 青 韩传基 蔡开科

(北京科技大学)

摘 要:根据 RH 精炼过程钢水传热的物理模型,提出了预报 RH 精炼过程钢水温度的数学模型。采用该模型预测了精炼结束时刻的钢水温度,其中平均误差在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内的占 80%。

关键词:RH-MFB 精炼 钢水温度 数学模型

STUDY ON THE TEMPERATURE PREDICTION MODEL OF MOLTEN STEEL FOR RH-MFB REFINING PROCESS

Wu Kai Liu Qing Han Chuanji Cai Kaike

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract:Base on the physical model of heat transfer of RH process, a temperature prediction model of molten steel for RH-MFB refining process was developed. The comparison between calculated and measured values shows that the values having average error with in $\pm 5^{\circ}\text{C}$ is by 90% for predicting temperature of molten steel at end-point of RH-MFB process.

Keywords: RH-MFB refining molten steel temperature calculate model

1 引言

RH 真空精炼方法具有脱碳、脱氧、脱氢、脱氮及去除夹杂和成分微调等多种功能。随着 RH 装备和工艺的不断改进、完善,在众多的二次冶金方法中 RH 具有重要甚至是不可替代的作用,为生产超纯净钢,特别是超低碳钢,提供了必要的工艺装备和操作技术的有效手段。钢包包衬的蓄热、真空室蓄热等,与工艺过程中钢液的温度变化有着极为密切的关系,所以通过简单的计算,忽略因素太多,对其只能做大致的评估。而对精炼炉衬实际温度的测定,在现场推广应用不仅成本大,而且跟踪也很困难。作者认为建立热模型是实现对钢液温度控制和预报较为实用的方式。

2 RH-MFB 钢水温度预测的数学模型

2.1 物理模型

从图 1 和图 2 中可以看出,RH-MFB 精炼过程中的热量传递通过以下 3 种途径完成:

(1) C-O 反应区: t 时刻钢包内温度为 T_1 的钢水,以循环流量 Q 在氩气泡的作用下通过上升管进入真空室,发生脱碳反应,同时,钢水以辐射和对流方式向真空室壁传热,综合作用的结果使真空室内的钢水温度变为 T_2 。

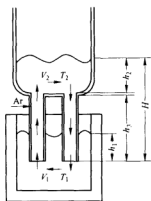


图1 RH-MFB 精炼工艺原理图

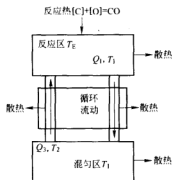


图2 钢水传热物理模型示意图

(2) 钢水混合区:温度为 T_2 的钢水经下降管流入钢包并在钢包内混匀,待钢水温度变为 $T_1 + \Delta T$ 后重新流入真空室。周而复始,引起钢水温度不断变化。

(3) 散热区:在钢水循环流动过程中,钢水与钢包、真空室和上升管壁的耐火材料间通过对流和传导方式散热。

2.2 数学模型

2.2.1 模型的假设条件

为简化计算,计算前进行以下假设:

- (1) 钢水流动为稳定流动,真空室内钢水深度只是真空度的函数;
- (2) 钢包、真空室和上、下吸管内衬中的温度分布沿轴向是均匀的,而沿径向(壁厚方向)是不均匀的;
- (3) 上升炉气的温度与真空室内钢水温度相等;
- (4) 钢包内钢水表面通过炉渣向无限大空间辐射。

2.2.2 模型的计算

真空室内传热为:

$$\rho V C_p \frac{dT_2}{dt} = q_m(\tau) A_m + q_n(\tau) A_n + q_p(\tau) A_p + Q_s + Q_{Ar} + Q_{gas} - Q_C - Q_{alloy} \quad (1)$$

钢包内传热为:

$$\frac{dT_m}{dt} = \frac{1}{W_m C_{p(m)}} [q_b(\tau) A_b + q_w(\tau) A_w + q_s(\tau) A_s] \quad (2)$$

炉壁耐火材料传热:假定真空室耐火材料的温度除厚度方向外,其他方向是均匀的,所以热量仅沿着耐火材料的厚度方向从内向外传热,传热方程为一维不稳态导热:

$$\rho_{w(RH)} C_{pw(RH)} \frac{\partial T_{w(RH)}}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{w(RH)}(\tau) \frac{\partial T_{w(RH)}}{\partial r} \right) \quad (3)$$

初始条件:

$$\tau=0 \quad r_{(\text{RH})} \leq r \leq r_{w(\text{RH})} \quad T_{(\text{RH})}(r,0)=T_{(\text{RH})}(r,\tau) \quad (4)$$

边界条件:

$$(1) \tau > 0 \quad r=r_{(\text{RH})} \quad T_{(\text{RH})}(r,\tau)=T_{i(\text{RH})}(\tau) \quad (5)$$

$$(2) \tau > 0 \quad r=r_{i(\text{RH})} \text{ (复合衬壁处)}$$

$$\left(\frac{V}{2} \rho_{\text{A}} C_{\text{pA}} + \frac{V}{2} \rho_{\text{B}} C_{\text{pB}} \right) \frac{\partial T_{\text{b}}}{\partial \tau} \bigg|_{r_{i(\text{RH})}} = -S \lambda_{\text{A}} \frac{\partial T_{\text{b}}}{\partial r} \bigg|_{r-\frac{1}{2}\Delta r} + S \lambda_{\text{B}} \frac{\partial T_{\text{b}}}{\partial r} \bigg|_{r+\frac{1}{2}\Delta r} \quad (6)$$

$$(3) \tau > 0 \quad r=r_{w(\text{RH})}$$

$$\frac{V}{2} \rho_{\text{C}} \frac{\partial T_{\text{b}}}{\partial \tau} \bigg|_{r_{w(\text{RH})}} = -S \lambda \frac{\partial T_{\text{b}}}{\partial r} \bigg|_{r_{w(\text{RH})}} - h_{m-i} S (T_{\text{b}} - T_{\text{i}}) - \epsilon_m \sigma_0 S \left[\left(\frac{T_{\text{b}} + 273}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{\text{i}} + 273}{100} \right)^4 \right] \quad (7)$$

真空室内钢水辐射传热:假定该空间的热量交换只有辐射方式的同时还需假设:辐射空间的气体透明、构成自由腔体的表面为灰体、各表面为等温面、真空室盖只有轴向热流、真空室内壁有径向和轴向热流。

每一个面的投射辐射密度为:

$$G_i = \sum_{k=0}^n J_k \varphi_{k,i} A_k / A_i \quad i = 0, 1, 2, \dots, n \quad (8)$$

每一个面的自辐射为:

$$E_i = \epsilon_i \sigma T_{is}^4 \quad i = 0, 1, 2, \dots, n \quad (9)$$

每一个面的有效辐射为:

$$J_i = E_i + (1 - \epsilon_i) G_i \quad i = 0, 1, \dots, n \quad (10)$$

将式(8)、式(9)代入式(10),得:

$$J_i = \epsilon_i \sigma T_{is}^4 + (1 - \epsilon_i) \sum_{k=0}^n J_k \varphi_{i,k} \quad i = 0, 1, 2, \dots, n \quad (11)$$

钢包包衬及包底、真空室炉壁及炉底耐火材料的物性参数如表1所示。

表1 钢包包衬及包底、真空室炉壁及炉底耐火材料的物性参数^[4,9]

耐火材料种类	热传导率 /J · (m · s · °C) ⁻¹	密度/kg · m ⁻³	比热容 /J · (kg · °C) ⁻¹	黑 度	凝固潜热 /kJ · kg ⁻¹
重质高铝砖	1.52-0.000186t	2500	836+0.234t		
刚 玉 砖	2.09+0.00187t	2900	794.2+0.418t		
镁 铬 砖	1.97	2800	710.6+0.389t		
钢 板	43.2	7700	470.00	0.80	
钢 水	23.3	7000	880	0.40	251
炉 渣	4	3500	1340	0.60	453.4

3 计算结果与讨论

3.1 预测 RH-MFB 精炼结束时刻钢水温度

图 3 为 RH 精炼处理结束时计算与实测钢水温度比较。由图可以看出, RH 精炼处理结束钢水温度计算值与实测值的绝对差值最大为 7℃, 最小为 0℃, 平均误差为 3.4℃, 在 ±5℃ 以内差值的比例达到 80%。

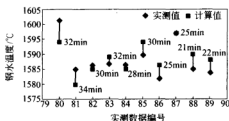


图 3 RH 精炼处理结束时计算与实测钢水温度比较

3.2 RH-MFB 精炼过程中工艺参数对钢水温度的影响因素分析

3.2.1 加铝对钢水温度的影响

如图 4 所示, 对于某钢厂 300t 的钢包, 当钢中氧含量很高时, 每 0.01% [O], 能使钢水温度提升 4~4.5℃。加入 300kg 铝, 可减少处理过程降温 22~24℃。

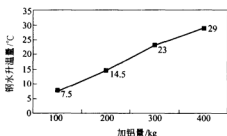
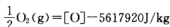
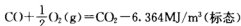


图 4 加铝量与钢水升温关系图

3.2.2 吹氧对钢水温度的影响

吹氧反应为:



顶枪升温, 氧的收得率为 65%~70%。顶枪通氧量与游离氧的关系为, 1m³ O₂ (标态) 增加游离氧 0.00018%~0.00022%。吹氧对钢水温度的影响如图 5 所示。

3.2.3 真空室预热状态对钢水温度的影响

由图 6 可知, 真空室预热温度对钢水温度影响较大, 真空室预热温度从 700℃ 上升到 1300℃, 真空室预热温度每提高 100℃, 钢水温度平均上升 6℃。

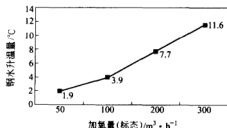


图 5 加氧量与钢水升温关系图

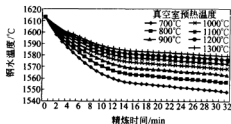


图 6 真空室内壁初始温度对 RH-MFB 精炼过程中钢水温度的影响

4 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 根据 RH-MFB 精炼过程中的物理模型,建立了精炼过程中钢水温度的预报模型。用此模型预报 RH-MFB 设备精炼处理结束时的钢水温度,与实测钢水温度相比,平均误差只有 3.4℃,误差在±5℃以内的数值占 80%。

(2) RH-MFB 精炼开始阶段,钢水温度急剧下降,前 10min 降温速率约为 3℃/min。

(3) 随后加铝对钢水加热升温。加铝结束后,钢水温度升至最高点,这时钢水又开始缓慢降温,最终达到目标温度。

(4) 加铝、吹氧和真空室内壁温度对 RH 精炼过程中钢水温度影响较大。

符 号 表

A_k —— k 面的表面积, m^2 ;	q_w, A_w ——流入包壁的热流密度, $J/(m^2 \cdot s)$;
$C_{p(m)}$ ——钢液的比热, $J/(kg \cdot ^\circ C)$;	包壁面积, m^2 ;
G ——钢液的重量, kg ;	ρ, V, C_p, T_{20} ——分别为真空室内钢水的密度、
J_k —— k 面的有效辐射, W/m^2 ;	体积、比热、温度;
Q ——钢水循环流量, t/min ;	$q_m(\tau), A_m$ ——流入 RH 炉壁的热流量(真
Q_{droy} ——合金加入引起的热量变化;	空室内与钢水接触部分)、
T_n —— i 面的温度, K ;	面积。
W_i ——真空室内钢水重量, kg ;	E_i —— i 面的辐射力, W/m^2 ;
$r_{(Rt)}, r_{w(Rt)}$ ——真空室内径和外径, m ;	G_i ——每个面的投射辐射密度, W/m^2 ;
$q_n(\tau), A_n$ ——流入 RH 底部的热流量、面积;	Q_{dc} ——加入合金后引起的钢液热量变化, J ;
$q_p(\tau), A_p$ ——流入 RH 浸渣管的热流量、面积;	Q ——真空室内钢水表面的辐射热量;
q_s, A_s ——流入渣层的热流密度, $J/(m^2 \cdot s)$;	T_m ——包内钢液温度, $^\circ C$;
渣层面积, m^2 ;	ϵ_i —— i 面的发射率(黑度);
q_b, A_b ——流入包底的热流密度, $J/(m^2 \cdot s)$;	W_m ——包内钢液量, kg ;
包底面积, m^2 ;	

参 考 文 献

- 1 刘浏,杨强,张春霞. RH 精炼钢水温度预报模型. 钢铁研究学报, 2000, 12(2): 15~20
- 2 李晶. LF+VD 过程工艺模型的研究:[博士学位论文]. 北京: 北京科技大学
- 3 张春霞. RH-KTB 真空精炼过程计算机控制数学模型的开发:[博士后研究报告]. 北京: 冶金部钢铁研究总院
- 4 Tachibana H, Yamamoto T, Narita K, Nishida K. On-line end-point guidance system for the refining of ultra-low-carbon steel in RH process. Iron and Steel Society, United States, 1992: 217~222
- 5 Shima H, Hoshijima Y, Fukuda K, Onuki K, Yamamoto H. Development and operation of RH-multi-function-burner. Mefos, Sweden, 1995: 67~82
- 6 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 58
- 7 杨世铭. 传热学. 西安: 西安交大出版社, 1982: 168
- 8 钱之荣, 范广举. 耐火材料实用手册. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 367
- 9 张先棹. 冶金传输原理. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 436
- 10 陈义胜. RH 真空过程精炼过程数学模型及物理模型研究:[博士学位论文]. 北京: 北京科技大学
- 11 Zhao YF, Irons GA. The effect of oxygen on hot metal desulphurization. In: 1993 Steelmaking Conference Proceedings, 1993: 69~80
- 12 Dawson S. Tundish nozzle blockage during the continuous casting of aluminum-killed steel. Iron and steelmaker, 1990, (4): 33~42

AOD 炉冶炼含氮不锈钢过程中 氮含量控制的数学模型

陈 宏 陈伟庆

(北京科技大学)

摘 要:在 AOD 炉吹氩气冶炼含氮不锈钢的工艺中,前期以氮代氩向钢液中增氮,后期吹入氩气部分脱除钢液中的氮以达到钢中氮含量要求。依据氮在钢液中溶解与脱除过程是由表面化学反应和熔池中钢液的传质混合控制的原理,建立了钢液吸氮与脱氮的数学模型,用以计算冶炼前期所需的吹氩气时间和后期吹氩脱氮的终点氮含量的控制,并将终点氮含量计算结果与 BP 神经网络模型预测结果、实际测量结果相比较。结果表明,数学模型的计算精度能够满足现场要求,适用于 AOD 炉吹氩气冶炼含氮不锈钢的实际生产。

关键词:AOD 炉 不锈钢 氮含量 数学模型

THE MATHEMATICAL MODEL FOR NITROGEN CONTROL IN REFINING STAINLESS STEEL WITH NITROGEN IN AOD CONVERTER

Chen Hong Chen Weiqing

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The use of N_2 in instead of Ar for nitrogen alloying in AOD causes considerable nitrogen pick-up. Part of nitrogen can be removed later by switching N_2 to Ar. According to the principle that the rate of nitrogen absorption or removal is controlled by chemical kinetics and liquid phase mass transfer in series, the mathematical model for nitrogen control is developed to predict N_2 blowing time and end-point nitrogen content in this work. The mathematical model predictions of nitrogen content are in close agreement with BP neural network model and practical values, and reach a comparatively high accuracy, which indicates this mathematical model can be used in the production of stainless steel with nitrogen in AOD converter.

Keywords: AOD stainless steel nitrogen mathematical model

1 引言

AOD 炉灵活的供气制度和价格低廉的氮气资源为 AOD 炉吹氩气冶炼含氮不锈钢工艺提供了新的途径。在该工艺中,冶炼前期以氮代氩向钢液中增氮,后期将氮气切换成氩气,部分脱除钢中的氮到目标氮含量。太原钢铁公司成功地在 AOD 炉上冶炼出含氮奥氏体不锈钢和含氮双相不锈钢。操作实践表明,及时将氮气切换成氩气,并准确把握吹氩气时间,是命中目标氮含量的关键因素。

有关文献报道,对吹氮合金化的热力学与动力学原理及工艺条件已经进行过研究^[1]。

有研究者^[2]基于在准确命中氮含量的前提下尽可能以氮代氩降低生产成本的原则,提出了确定氮气和氩气最佳切换点的计算模型。有文献^[3~4]研究了 AOD 炉吹氮气冶炼含氮不锈钢过程中氮的变化,提出了氮合金化工艺模型。本文作者还研究了用神经网络模型来预测终点氮含量^[5]。本项工作从钢液吸氮与脱氮的动力学角度考虑,根据氮在钢液中溶解与脱氮的过程是由表面化学反应和熔池中钢液的传质混合控制的原理,建立了钢液吸氮与脱氮的数学模型,用以预测冶炼前期所需的吹氮气时间、后期吹氩脱氮的终点氮含量。

2 AOD 炉吹氮合金化工艺

对于 40tAOD 炉,氧、氮、氩 3 种气体由设在底部的 3 个风口吹入炉中。整个工艺过程被分成氧化期、还原期、精炼期,氧化期又被分成 3 个分段,根据钢中脱碳的需要,变化混合气体的供气比例。以奥氏体不锈钢 304 和 201 为例,图 1 给出了冶炼 304 钢的风口供气制度。对于控氮型的 304 钢来说,在氧化期的后期就将氮气切换成氩气,先进行氩氧混吹,精炼期再纯吹氩,调整钢中的氮及其他合金元素。而对于中氮型的 201 钢,由于其目标氮含量较高,只在精炼期纯吹氩,吹氩时间比较短。

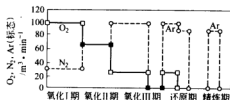


图 1 AOD 炉冶炼 304 钢的供气制度

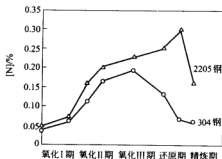


图 2 含氮不锈钢 304、2205
冶炼过程中氮含量的变化

瑞典 Avesta 公司的研究人员^[6]现场取样分析了 AOD 炉冶炼奥氏体不锈钢 304 和超低碳双相不锈钢 2205 过程中氮含量的变化,如图 2 所示。随着向钢液中吹入氮气,钢中氮含量逐渐升高,直至接近氮在 0.1MPa (latm) 下的饱和溶解度的理论计算值^[4]。将氮气切换成氩气后,钢中的氮含量迅速下降,尤其是对于含氮量较高的超低碳双相不锈钢 2205,其后期吹氩的降氮速度很快。日本石原和雄等人对 AOD 工艺中氮的控制研究表明^[3],在精炼期,吹入气体转换成氩气,钢中氮含量逐渐下降,尤其在高氮区域 ($>0.1\%$),随着吹氩时间的增加,氮含量急剧下降,在氮含量降至 0.1% 以下后,氮含量的下降速度趋于缓慢。

3 AOD 炉冶炼前期吹氮气增氮的数学模型

美国 Carnegie-Mellon 大学 R. J. Fruehan 等人^[7]的研究认为,钢液的吸氮与脱氮过程是由表面化学反应与熔池中氮的传质混合控制的,并建立了钢液吸氮的数学模型式(3)。本文认为,该模型也适于 AOD 炉冶炼含氮不锈钢前期吹氮气向钢液中增氮的过程,因此可用来计算含氮不锈钢冶炼前期吹氮气使钢液增氮所需要的吹氮气时间。

钢液吸氮的表面化学速率和熔池中传质速率方程分别为:

$$\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{kA}{W} \left(p_{N_2} - \frac{[\%N]_s^2}{K} \right) \quad (1)$$

$$\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{mAp}{W} ([\%N]_s - [\%N]) \quad (2)$$

对式(2)进行积分,可以得到:

$$\ln \frac{[\%N]_{s,t} - [\%N]_t}{[\%N]_{s,i} - [\%N]_i} = \frac{mAp}{W} t \quad (3)$$

式中 $[\%N]_i, [\%N]_t$ ——分别为初始和 t 时刻熔池钢液中的氮含量;

$[\%N]_{s,i}, [\%N]_{s,t}$ ——分别为初始和 t 时刻气液界面处钢中的氮含量;

m ——氮的传质系数, cm/s ;

W ——钢液的重量, g ;

A ——气液界面的接触面积, cm^2 ;

ρ ——钢液的密度, g/cm^3 ;

k ——化学反应速率常数,与钢液中的化学成分有关,特别是钢中氧、硫、铬的含量, $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$;

K ——与 $0.1\text{MPa}(1\text{atm})$ 的氮分压相平衡的钢液中氮含量的平方。

根据准稳态原理,假设扩散边界层很薄,其层内所含的氮很少,且边界层内氮的传质是很快的,几乎瞬时完成。如式(4)所示:

$$\frac{k}{K} [\%N]_s^2 + \frac{m\rho}{100} [\%N]_s = kp_{N_2} + \frac{m\rho}{100} [\%N] \quad (4)$$

钢液传质与表面化学反应的速率相等,由此可计算出难以测定的任一时刻界面处氮的浓度 $[\%N]_s$ 。

太钢采用 EAF—AOD 炉双联法生产含氮不锈钢,对于含氮不锈钢种 304 和 201,前期进行氮氧混吹,脱碳的同时向钢液中增氮。EAF 熔化钢时由于铬及其他合金含量高,因此钢中氮含量要比电炉熔炼普通钢种高,日本山田桂三等^[4]报道,兑入 AOD 炉粗钢液的氮含量一般在 $0.01\% \sim 0.02\%$ 左右,这与太钢的分析结果相一致。本文将 AOD 炉吹炼初始钢中氮含量取值为 0.015% 。在公称容量为 40t 的 AOD 炉中,其气液界面为 $11 \times 10^4 \text{cm}^2$ 的条件下,假设钢中硫含量为 0.03% ,熔池中的平均压力为 $1.519875 \times 10^5 \text{Pa}$,钢液温度为 1600°C 。据文献[8]选择钢液中的氮的传质系数 $m = 0.1 \text{cm/s}$,化学反应速率常数 $k = 6.2 \times 10^{-4} \text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$ 。由钢液吸氮的数学模型式(3)可以计算出吹入氮气任一时刻钢液中的氮含量,如图 3 所示。

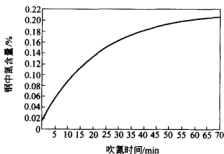


图 3 吹氮时间与钢中氮含量的关系

由图 3 可以看出,随着氮气的吹入,钢中的氮含量逐渐增加,但其增氮速率逐渐减慢,在吹氮时间为 50min 时,钢液中的氮几乎达到饱和(约 0.2%)。其后继续吹入氮气,在 $50 \sim 70\text{min}$ 范围内,钢液中的增氮量很少,曲线几乎趋于水平。在实际生产操作中,氮氧混吹的

时间(即吹氮气时间)除了考虑钢中氮含量的要求外,主要根据钢液的碳含量和温度来确定,一般要求吹氩结束时钢液中的碳为 0.04%左右。201 钢的吹氮气时间为 70~105min,大于 50min,可使钢液中的氮达到饱和。而 304 钢的吹氮气时间为 20~50min,吹氮气时间不足 50min,钢中的氮没有达到饱和溶解度值,由该数学模型可以计算出吹氮气结束时钢液中的氮含量为 0.14%~0.20%内的值,为进一步吹氩脱氮提供依据。

4 AOD 炉冶炼后期吹氮气脱氮的数学模型

AOD 炉冶炼前期吹入氮气向钢液中增氮,使氮的浓度接近其饱和溶解度,后期切换成氩气脱除钢液中的部分氮,至终点氮含量要求。以前报道的混合控制的方程不能满足根据吹氩来预测钢中氮含量的需要,因此本项工作开发了钢液吹氩脱氮的数据模型。

钢液脱氮在熔池中的传质速率积分方程为式(5):

$$\ln \frac{[\%N]_i - [\%N]_{s,i}}{[\%N]_f - [\%N]_{s,f}} = \frac{mA\rho}{W} t \quad (5)$$

与钢液吸氮不同,在吹氩脱氮过程中,随着脱氮的进行,氩气泡中氮气的分压逐渐上升。氮气的平均分压 p_{N_2} 可由式(6)计算:

$$p_{N_2} = \frac{WRT p_T}{100 M_{N_2} v} \frac{d[\%N]}{dt} \quad (6)$$

式中 p_T ——熔池中压力的平均值,Pa;

W ——钢液的重量,g;

R ——气体常数;

M_{N_2} ——氮气的摩尔质量,g/mol;

v ——吹氩的流速,mol/s。

因此,在计算式(5)中难以测定的界面处氮的浓度 $[\%N]_s$ 时,有所不同,需要考虑到式(6)氮气压力的变化,如式(7):

$$A \frac{k}{K} [\%N]_s^2 + \frac{mA\rho}{100} [\%N]_s = \frac{WRT p_T}{2800v} \frac{d[\%N]}{dt} + \frac{mA\rho}{100} [\%N] \quad (7)$$

在吹氩速率很大或脱氮速度很慢时,式(7)中等号右面的第一项可以忽略不计。

以前期吹氮气结束时钢液中的氮含量为初始氮含量,利用吹氩脱氮数学模型式(5),可根据吹氩时间来计算冶炼终点钢中的氮含量,以用于含氮不锈钢 304 和 201 的冶炼控制。

对于含氮不锈钢种 304(终点氮含量为 0.03%~0.06%),在吹氩气速率为 480m³/h 的条件下,假设吹氩结束时钢液中的氮含量为 0.2%、钢中硫含量为 0.03%、熔池中的平均压力为 1.519875×10⁵Pa、钢液温度为 1600℃。利用吹氩脱氮的数学模型式(5)进行计算。得到了如图 3 所示的吹氩时间与钢中氮含量的关系。现场采集吹氩时间与终点氮含量的对应数据,将数学模型计算结果、神经网络模型预测结果^[5]、实际测量值进行比较,由图 4 所示。由图 4 可以看出,对于 304 不锈钢,在现场操作吹氩时间为 20~50min 的范围内,数学模型预测结果与实际测量氮含量吻合较好,表明该吹氩脱氮模型可以反映现场实际的吹氩脱氮的规律,且氮含量预测精度均在 0.012%内,可以满足现场冶炼的要求。

在计算吹氮气增氮时已经提到,在 304 钢的实际冶炼中,吹氮时间不足 50min,没有将钢液增氮至饱和,但可以由增氮模型计算出吹氮结束时钢液中的氮含量,然后再由吹氩脱氮

模型进一步计算终点氮含量。

同样将该数学模型用于含氮不锈钢 201 钢种(终点氮含量为 0.1%~0.15%),吹氩时间为 2~5min,可根据吹氩时间计算终点氮含量。将数学模型计算结果、神经网络模型预测结果^[6]、实际测量值进行比较,如图 5 所示。可看出,三者相一致。虽然该钢种所取的现场数据较少,但仍然可以看出数学模型具有较高的预测精度。

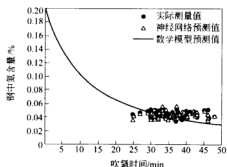


图 4 AOD 炉中 304 钢吹氩时间与钢中氮含量的关系

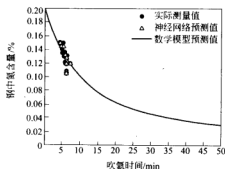


图 5 AOD 炉中 201 钢吹氩时间与钢中氮含量的关系

对比吹氩气脱氮的数学模型计算结果与神经网络模型预测终点氮含量,两者的最大误差分别为 0.012%、0.01%,数学模型的预测精度略低于神经网络模型。但是数学模型能够计算吹氩气过程中任一时刻钢液中的氮含量,且能够直观地反映出钢液吹氩脱氮的速率变化情况。而神经网络模型只能预测出钢液终点氮含量。

5 结论

根据钢液的吸氮与脱氮都是由表面化学反应速率和熔池中的传质混合控制的动力学原理,利用准稳态原理建立了 AOD 炉冶炼含氮不锈钢过程中前期吹氮气进行钢液增氮与后期吹氩气脱氮的数学模型。本模型可计算冶炼前期吹氩时间与钢中增氮量的关系,并可计算冶炼后期吹氩气脱氮所达到的终点氮含量。模型计算结果与实际冶炼含氮不锈钢 304 和 201 的结果相比较,具有较高精度,可以指导现场操作,用于终点氮含量的控制。

参考文献

- 1 孙守平,孙善长. 含氮钢吹氮合金化. 重庆大学学报(自然科学版),2002,25(5):83~85
- 2 Kupari P, Hooli P. Nitrogen control in AOD converter. Materials Science Forum,1999,318~320:385~392
- 3 石原和雄,ほか. AOD 爐中氮的控制. 鉄と鋼,1987,6:S213
- 4 山田桂三. 30tAOD 爐ばち[N]の舉動. 鉄と鋼,1978,4:S180
- 5 陈宏,郑宏光,陈伟庆. 利用 BP 神经网络预测 AOD 炉冶炼含氮不锈钢氮含量. 钢铁,2005,(待发表)
- 6 Liu Xiaoya, Pal Astrom, Anders Appell. Nitrogen behavior in a AOD converter. In: ISS Tech. 2003 Conference Proceedings,2003:1123~1135
- 7 Fruehan RJ, Lally B, Glaws PC. A model for nitrogen absorption in steelmaking process. I&SM,1987,(4):31~36
- 8 Calderbank PH. Chem. Eng. (London),1967:209~214

基于过程解析的全连铸生产调度模型

刘 青¹ 黄星武² 富平源³ 李 杰²

(1 北京科技大学 2 新疆八一钢铁股份有限公司

3 太钢集团临汾钢铁有限责任公司)

摘 要:在分析以往炼钢厂生产调度模型研究的基础上,提出基于过程解析的全连铸工厂调度模型。通过对长材型全连铸转炉炼钢厂炉机对应模式的研究,提出 2 炉—2 机、3 炉—3 机的生产调度方案。并结合某炼钢厂的实际,归纳出 3 种计划检修的调度策略,形成 2 炉—2 机模式下进行检修期间的生产调度方案。

关键词:钢铁制造过程工程 炼钢厂 调度模型 过程解析 柔性“活套”工程

SCHEDULING MODEL BASED ON PRODUCTIVE PROCESS ANALYSIS FOR FULLY CONTINUOUS CASTING OF STEEL

Liu Qing¹ Huang Xingwu² Fu Pingyuan³ Li Jie²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Xinjiang Bayi Iron and Steel Co., Ltd.

3 Linfen Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract: One kind of scheduling model for fully continuous casting workshop has been established, through studying upon schedule models which were developed for steelmaking workshop. This new model was called the schedule model that was based on productive process analysis. And through research on matching modes among BOF group and CCM group in long products steel plant, some schedule schemes were established for matching modes of “2BOF—2CCM” and “3BOF—3CCM”. Moreover, combined with real production in one BOF steelmaking workshop, 3 kinds of scheduling strategy for facilities maintenance were summarized, and corresponding schedule schemes for matching mode of “2BOF—2CCM” were put forward.

Keywords: steel manufacturing process engineering steelmaking workshop scheduling model productive process analysis flexible “loop” engineering

1 引言

高效连铸实现后,连铸机生产的高效化带动了转炉冶炼的快速化,生产作业计划的合理编制、生产节奏的控制对优化、高效的生产运行至关重要。因此,调度模型^[1~14]的研究显得极为重要。在以往的炼钢厂计算机辅助生产调度系统(CAPSS)^[15,16]应用软件的研发中,其核心模块——调度指令生成与生产作业计划编制模型形成了 4 类:(1)基于时间参数优化的系统仿真调度模型^[10];(2)以启发式算法为核心的规则基级联式调度模型^[11];(3)以事件调度法为核心的离散事件系统仿真调度模型^[12,13];(4)基于 Multi-agent 的炼钢—连铸调度模型^[14]。这些模型采用的算法能够针对不同工厂的生产组织策略与特点,编制出的调度软件具有一定实用性。然而,随着高效连铸技术的开发成功并广泛应用,炼钢厂的运行优化与控制已成为我国钢铁企

业所面临的共性问题。因此,探索全连铸工厂生产组织的模式与规律,建立全连铸生产调度模型是 CAPSS 今后发展过程中所必须面对的课题,本文就此内容拟换一种视角进行探讨。

2 基于过程解析的全连铸生产调度模型

2.1 基于过程解析的全连铸调度模型定义

针对炼钢厂采用高效连铸技术之后形成的制造过程不断优化、生产专业化、流程合理化的发展趋势,本文提出基于过程解析的全连铸生产调度模型,定义如下。基于过程解析的调度模型是以钢铁制造流程解析与集成为建模的指导理论,以钢铁制造过程多维物质流控制为研究方法,以炼钢厂系统运行的炉机对应原则和连浇原则^[17]为生产作业计划编制的核心策略、以能耗最小原则、拉速决定流量原则^[17]为作业计划编制的辅助策略,在对炼钢系统制造过程深入解析的基础上,掌握物质流运行规律,优化调控系统运行过程的时间、温度和物质量 3 个基本参数,探索从以往的各种调度模型向模式化的调度模型演进,在转炉群和铸机群之间确立炉机对应关系,形成生产作业计划^[18]。

2.2 炼钢—连铸调度计划形成的逻辑

炼钢厂在接到公司下达的月计划生产任务后,将其分解为旬、半旬、日、班作业计划等,根据原燃料、动力、辅助料等供应情况与设备的运行状况、检修计划等编制浇次作业计划,具体流程如图 1 所示。

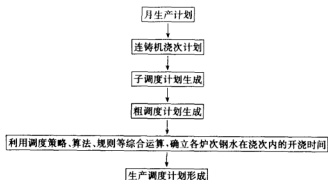


图 1 炼钢—连铸生产作业计划形成逻辑

炼钢—连铸生产作业计划的形成过程,就是炼钢炉与连铸机作业时间、作业序列、对应关系的确定过程。全连铸生产调度模型研究的核心问题,是炼钢炉介于 2 次正常维护/检修之间的运行时间与中间包连续浇铸时间(寿命)之间的协调、控制与平衡问题。即在炉机对应的前提下,以实现连铸机的合理连浇时间为目标,发挥二次冶金工序的缓冲调节功能,合理控制转炉运行节奏,实现炉机运行的匹配优化。因此,全连铸生产调度模型研究的核心问题的实质,是炼钢系统在运行过程中刚性组元之间“弹性”的协调与优化,即炼钢炉与连铸机运行关系的协调、控制与优化问题^[18]。

2.3 长材型转炉炼钢厂的炉机对应模式

一般而言,长材型全连铸转炉炼钢厂的转炉与连铸机之间的对应关系根据其配置有:2

炉—2机、3炉—3机、2炉—3机、3炉—2机、3炉—4机、4炉—4机等等。在正常情况下,全连铸工厂炼钢与连铸工序之间的匹配模式^[19]主要为2炉—2机和3炉—3机,本文选择2炉—2机和3炉—3机的匹配模式探讨基于过程解析的调度模型。当然,在实际生产中某些阶段或时期会存在2炉—3机、3炉—2机、甚至3炉—4机等对应关系,下文的讨论中会涉及。

3 “柔性活套工程”在炼钢系统生产控制中的体现

3.1 炼钢系统是由“刚性组元”和“柔性组元”组成的黏性制造系统

解析钢铁制造流程实现准连续/连续调控的特点,实际上是使制造过程系统朝着由“刚性组元”和“柔性组元”组成的“黏性”连续系统演进^[20]。可以将现代化的炼钢厂类比为由“刚性组元”和“柔性组元”组成的“黏性”制造过程系统。在炼钢厂生产流程中,上述“刚性组元”、“柔性组元”具体为:

- (1)“刚性组元”指炼钢炉、连铸机;
- (2)“柔性组元”指原料场、各类运输设备、鱼雷罐运铁车、铁水预处理装置、铁水包、钢水包、二次冶金装置、中间包等。

系统内“刚性组元”的“弹性”与“柔性组元”的“极限”以及形成这些性质的参数的组合关系,体现了炼钢厂系统的“黏性”特征。

3.2 “广义活套工程”应用于生产控制

生产控制就是在实际生产中协调工序关系集的一种表现形式。钢铁制造流程内的工序关系集不仅要考虑工序之间(包括相邻关系和长程关系)在时间因素、空间因素、温度因素、工序功能和装备能力的衔接匹配,而且还要重视工序之间输送方式的合理性(不仅是输送装备、输送状态,而且还涉及工厂的平面布置),使流程整体经常处于优化运行状态。

工序功能的解析优化是工序关系集优化的基础。工序功能一般可以归纳为“容量”性功能(如产量、生产率、输送能力等)和“强度”性功能(如产品或半成品的质量、性能等)。因此,工序之间的关系一般可以概括为“容量”性衔接、匹配关系和“强度”性衔接、匹配关系。与此同时,也必须高度重视时间因素的衔接、匹配关系。“广义活套工程”的内涵包括有“流量活套”、“温度/能量活套”、“时间活套”、“质量/性能活套”等^[21]。

由生产工艺流程中一系列优化的广义“活套”工程与多级计算机自动控制系统融合在一起的流程,形成了柔性“活套”工程,全连铸工厂调度模型的研究正是炼钢厂生产过程3级计算机控制系统的核心。

在炼钢系统实际运行过程中,正常生产条件下应按照炉机对应原则、连浇原则、能耗最小原则和拉速决定流量原则来运行;在非正常情况下,要利用其黏性特征,充分发挥刚性工序的弹性,借助柔性工序自身的调整极限,运用“时间活套”、“温度/能量活套”和“流量活套”,在炼钢—连铸工序之间进行缓冲协调,努力实现系统的有序、协调、快速、连续地运行。

进行下文讨论之前,对长材型全连铸工厂做以下约定:正常生产条件下,炉机对应关系为——对应,转炉与铸机的生产节奏协同;班组日常设备检修/维护时间安排在接班后1h或交班前1h之内进行。对文中生产作业计划的表述形式做以下说明:(1)本文炼钢—连铸生

产调度计划均以 Gantt 图表示,其中横向是时间自左向右的方向,时间区间取 48h;纵向自上而下是转炉和连铸机的编号,Gantt 图中每一小方格代表 1h;空白格表示设备处于检修状态或停炉/机时间,检修包括班组日常维护和一周内计划检修,具体讨论时描述。(2)由于普通长材型炼钢厂二次冶金工序一般采用吹氩/喂线方式,其作业时间相对于炼钢、连铸工序要短,Gantt 图中仅以炼钢—连铸工序之间的“小方块”示意;为清楚表示转炉与连铸机的对应关系,图中只画出 1 个班组作业的第 1 小时的转炉与铸机之间的对应连接线,其余每个作业时间段内的连线省略。

4 2 炉—2 机对应模式与调度方案

本文讨论的炉机对应关系是一一对应,连浇分为 1 台铸机按最大连浇炉数浇注和连铸系统连浇 2 种形式。2 炉—2 机的对应模式可归纳为以下 3 种:一一对应、连浇模式 I 和连浇模式 II^[18],因篇幅所限,本文选取一一对应模式讨论。

一一对应模式如图 2 所示。图例说明:转炉“框”中 1,2 分别表示 1 号转炉和 2 号转炉,连铸机“框”中 1,2 则分别表示 1 号连铸机和 2 号连铸机,箭头线表示对应关系(本文以下内容对应关系图的图例含义均同于此,不再重复)。图 2 所示 1 号转炉所生产的钢水送往 1 号连铸机,2 号转炉所生产的钢水送往 2 号连铸机,箭头指向表示钢水被送往的连铸机。



图 2 一一对应的炉机对应模式

该对应模式,转炉与连铸机同步运行。而且吹氩、喂线的时间短、温降小,某种程度上有利于时间—温度的协调,简单易行。对转炉而言,要求连铸机的浇铸时间与转炉介于 2 次正常维护/检修之间的运行时间相同;对于连铸机来说,要求转炉介于 2 次正常维护/检修之间的运行时间与中间包使用寿命吻合。为了实现转炉与铸机的同步运行,使二者节奏匹配是实现此模式的基础。在实际生产中,1 个班组的工作时间一般是 8h,从时间、温度、物质质量匹配的角度,提出中间包寿命为 7h 的炉机一一对应模式的调度方案,如图 3 所示。

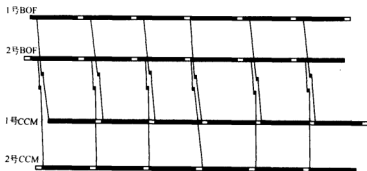


图 3 一一对应模式的调度方案

按照系统运行的连浇原则,连浇有连铸单机按最大连浇炉数生产和连铸系统连浇 2 种形式,分别用连浇模式 I 和连浇模式 II 表示。这 2 种模式是一一对应模式的演化形式,因篇幅所限不做介绍。

5 3 炉—3 机对应模式及调度方案

3 炉—3 机的调度模型是以 2 炉—2 机的调度模型为基础,进行组合形成的,分为——对应、连浇模式Ⅲ(A)、Ⅲ(B)、Ⅳ(A)和Ⅳ(B)等。本文仅介绍连浇模式Ⅳ。

所谓连浇模式Ⅳ,是指在——对应模式的基础上,为了实现连铸子系统的连浇,在中间包使用寿命满足连浇工艺要求的前提下,由与进行系统连浇的连铸机非对应的转炉适时向其提供钢水的模式,具体表现形式可有多种,本文选择了 2 种典型的模式,分别用连浇模式Ⅳ(A)和(B)表示,如图 4 和图 5 所示。下面以连浇模式Ⅳ(A)为例介绍。

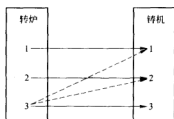


图 4 连浇模式Ⅳ(A)

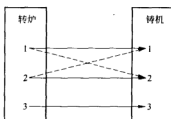


图 5 连浇模式Ⅳ(B)

由图 4 可见,连浇模式Ⅳ(A)模式是由 1 座转炉来向 2 台非对应的连铸机提供钢水确保其进行系统连浇。连浇模式Ⅳ(A)中,1 号转炉所生产的钢水供应 1 号连铸机;2 号转炉所生产的钢水送往 2 号连铸机;3 号转炉所生产的钢水送往 3 号连铸机,或在某些时间因连浇的需要送往 1 号或 2 号连铸机。中间包寿命为 15h 的连浇模式Ⅳ(A)调度方案如图 6 所示。



图 6 3 炉—3 机连浇模式Ⅳ(A)的 Gantt 图

至此,上述 2 节中调度方案均是从炼钢厂运行过程时间、温度、物质质量协调匹配的角度来进行研究的,形成的调度方案较为“刚性”。在实际生产的组织协调中,经常运用系统运行的时间活套、温度活套、流量活套等柔性活套,来协调、平衡各工序在运行过程中产生的节奏“波动/偏差”,形成的调度方案“刚柔相济”,保证系统的连续运行。因此,本文提出的调度方案是一种理论研究的结果,可为实际生产运行提供参考。

6 系统运行检修期间的生产调度方案

前文描述了正常生产情况的调度方案,事实上在系统运行过程的维护当中,有不少措施对协调炼钢—连铸工序集之间的关系,有效调控系统运行节奏,并对日常生产运行具有指导和借鉴作用。因此全连铸生产调度模型研究的难点在于,如何在系统高速运行过程中高效地进行系统维护/检修,平衡协调同一工序内部不同装置之间及不同工序之间的关系,使得装置/工序的维护检修时间最短。本节运用柔性活套工程的理念,通过对某转炉炼钢厂检修过程生产组织与调控的策略及措施进行归纳,获得指导炼钢系统高速运行的思路与措施。

6.1 计划检修的调度策略

本节内容以某转炉炼钢厂为例,讨论炼钢系统以2炉—2机匹配模式运行时安排检修的生产调度策略,并提出相应的调度方案。该厂的检修有3种情况,本节讨论的调度策略即是针对这3种情形:(1)每个班组在8h内进行日常生产设备维护的调度策略;(2)原系统以2炉—2机对应进行全连铸生产时,即1号转炉→1号连铸机、2号转炉→3号连铸机,进行每周例行检修的调度策略Ⅰ;(3)新2号连铸机投产后,系统以2炉—2机匹配全连铸生产时,进行每周例行检修的调度策略Ⅱ。

进行周例行检修的约定:检修时间一般安排在每周二、周四;连铸机停机的约束条件为中间包连浇时间控制如下:Q235钢: $\tau_{\text{tundish}}^{\text{CC}} \geq 12\text{h}$, 20MnSi钢: $\tau_{\text{tundish}}^{\text{CC}} \geq 10\text{h}$ 。本文仅讨论上述的第三种情况。这种情形转炉、铸机的每周例行检修时间控制分别为:2h和4h。以1号炉对应1号机,2号炉对应3号机,计划检修1号炉和1号机为例,描述该情形每周例行检修的调度策略Ⅱ。该策略描述如下,转炉检修时间安排在5:00~7:00pm,连铸机检修时间安排在3:00~7:00pm。在1号铸机3:00pm停机之前,大约2:00pm先将2号铸机开起来,3:00pm以后,1号转炉向2号铸机供应钢水;当时间到5:00pm后,1号转炉要停炉进入检修,2号转炉5:00pm冶炼出炉的钢水大约5:30pm到达3号铸机,在5:00~7:00pm期间仅有2号转炉生产,此时1号转炉停炉之前的最后1炉钢水仍供给2号铸机,5:00pm以后2号转炉生产的钢水送往2号铸机,这样2号铸机投产后一般就连续开起来。3号铸机5:30~7:30pm停机,至于7:30pm之后,连铸工序是开3号铸机还是开检修完毕的1号铸机,要视具体情况而定。检修调度策略Ⅱ如图7所示,图中网格图示部分为进行周检修的时间段。

如前文所述,上述2种检修调度策略形成的图示调度方案亦相对比较“刚性”,在炼钢厂实际生产过程的检修当中,以“刚性”周检修调度策略为基础,时间活套、温度活套、流量活套等柔性活套被广泛运用来协调、平衡炼钢工序与连铸工序之间的运行节奏,保证系统运行的连续性。某转炉炼钢厂在新2号连铸机投产以后,每周例行检修多采用调度策略Ⅱ,与调度策略Ⅰ相比,调度策略Ⅱ的可利用时间更为宽裕,完成检修任务相对容易一些。对于高速运行的

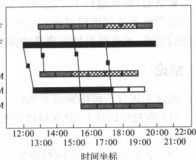


图7 按调度策略Ⅱ进行每周例行检修的 Gantt 图

炼钢系统而言,周检修调度策略Ⅰ在时间节奏的衔接调控方面较为紧凑,是一种更为优化的检修作业期间的调度策略。下面以调度策略Ⅱ为生产控制策略,对2炉—2机对应模式下实施周检修的具体生产调度方案进行讨论。

6.2 检修期间的生产调度方案

将炉机对应模式与本节的检修调度策略结合,可形成一系列的进行周检修的调度方案,笔者从中选择一种介绍如下。

每周例行检修的生产调度方案Ⅰ如图8所示,图中网格图示部分为进行周检修的时间段。该调度方案是检修调度策略与一一对应模式和连浇模式Ⅱ的调度方案的组合。在图8中,前24h内炉机对应关系为一一对应。后24h内安排2座转炉和2台连铸机进行周检修,炉机对应模式为连浇模式Ⅱ。炉机对应表现为1号转炉所生产的钢水送往1号连铸机,或在2号转炉进行班检修期间送往3号连铸机;2号转炉所生产的钢水送往3号连铸机或在1号转炉进行班检修期间送往1号连铸机。

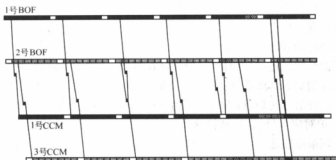


图8 每周例行检修期间的调度方案Ⅰ

在实际生产中,不同的炼钢厂某些阶段或时期可能出现2炉对3机、3炉对2机、甚至3炉对4机等情形,这些炉机对应模式会给系统的稳定运行带来“扰动”。从生产组织的角度,尽量避免上述情况,本文的周检修调度策略Ⅱ就是减少“扰动”的调度策略。

通过进行全连铸工厂调度模型的研究,可形成不同炉机对应模式的调度方案,给实际生产运行提供调度“素材”;并在生产中以此为基础,充分运用系统运行的时间活套、温度活套和流量活套,协调运行工序之间的关系,优化生产控制,提高生产协调、组织的水平。此外,基于过程解析的调度模型研究还可对中间包连浇时间提出具体要求,按照生产过程中组织连浇的要求,可有针对性地提高中间包使用寿命,优化中间包的运转^[22]。

7 结论

通过上述分析可得到以下结论:

- (1) 在总结以往CAPSS调度模型研究的基础上,提出基于过程解析的全连铸工厂调度模型。
- (2) 全连铸生产调度模型研究的核心问题,是炼钢炉介于2次正常维护/检修之间的运行时间与中间包连续浇铸时间之间的协调、控制与平衡问题。
- (3) 炼钢系统是由“刚性组元”和“柔性组元”组成的黏性制造系统。在系统运行过程

中,时间活套、温度/能量活套、流量活套等“柔性”活套被广泛应用于生产控制之中,使得高效连铸技术得以迅速推广。

(4) 对长材型全连铸转炉炼钢厂的炉机对应模式进行了分析、描述,提出了2炉—2机、3炉—3机匹配前提下,一一对应、一台铸机按最大连浇炉数生产和连铸系统连浇3种编制策略的生产调度方案。

(5) 结合某炼钢厂生产实际,归纳了3种计划检修的调度策略,并形成了2炉—2机模式下检修期间的生产调度方案。

(6) 以上调度方案的形成,可对全连铸工厂实际生产的优化运行提供参考。

参考文献

- 1 Lee Paul K. Schedule of a 100% cast shop with multiple casters and melt Sources. Steelmaking Conference Proceedings Vol. 71, Steelmaking Division of the Iron and Steel Society, 1988. Toronto; A Publication of the Iron and Steel Society, 1988
- 2 竹腰篤尚,青木太一. 制鉄所における知識工學の應用. NKK 技報, 1989, (125): 2~9
- 3 Neesam J, Morris D, Hogg D, et al. Operating results from complex steelmaking route and scheduling control system developed to optimize production at Tesside Works, British Steel. Ironmaking and Steelmaking, 1990, 17(6): 431~437
- 4 Paul C J, Holloway L E. An intelligence reactive monitoring and scheduling system. IEEE, 1992; 78~85
- 5 Klaus-Peter, Bernatzki, Dieter Fengler, et al. 德国胡金根钢厂利用模糊理论开发计算机调度和时间流管理系统. Stahl und Eisen, 1994, 114(5): 89~95
- 6 Notwan G K. Scheduling of steel production. Steel Technology International, 1993; 165~167
- 7 Stephens Andie. Integrated scheduling of steel production. Asia Steel, 1998; 150~153
- 8 Schnalzer J, Priklbauer W. Modernization of converter steel plants. Proceedings of the 1st International Steelmaking Conference, Voest-Alpine Industrieanlagenbau GmbH, Linz/Austria, 1998
- 9 唐立新, 杨自厚, 王梦光. 炼钢—连铸的最优炉次计划模型和算法. 东北大学学报, 1996, 17(4): 440~445
- 10 吴晓东. 上钢三厂 5[#] CC 投产全连铸生产的新调度方案——时间流仿真模型的建立: [学位论文]. 北京: 北京科技大学, 1995
- 11 伊炳希. 全连铸生产智能调度系统: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 1995
- 12 张罗. 宝钢炼钢厂生产调度计算机仿真模型: [硕士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 1997
- 13 侯文义. 转炉炼钢厂高炉高拉速条件下炼钢—连铸生产流程的物流组织与控制: [硕士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 1999
- 14 查晓燕. 新疆八钢转炉炼钢厂运行控制与调度模型的研究: [硕士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2004
- 15 刘青, 查晓燕, 赵永利, 等. 炼钢厂的计算机辅助生产调度系统. 钢铁, 2004, 39(6): 28~31
- 16 刘青, 赵永利, 查晓燕, 等. 八钢转炉炼钢厂生产过程控制计算机管理系统的开发. 中国冶金, 2004, (增刊): 294~299
- 17 刘青, 田乃媛, 殷瑞钰. 炼钢厂系统的运行原则与调控策略. 过程工程学报, 2003, 3(2): 171~176
- 18 刘青. 现代长材型转炉炼钢厂的模式优化研究: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2002
- 19 祝存刚. 转炉—连铸过程炉机对应模型研究: [学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2001
- 20 殷瑞钰. 钢铁制造流程的多维物流控制系统. 金属学报, 1997, 33(1): 29~38
- 21 殷瑞钰. 关于钢铁工业的大趋势. 钢铁, 1997, 32(增刊): 16~27
- 22 刘青, 田乃媛, 殷瑞钰. 炼钢厂的运行控制. 钢铁, 2003, 38(9): 14~18

连铸板坯结晶器中间包水口吹氩水模型研究

郅 芳 张炯明 王新华 王万军

(北京科技大学)

摘 要:应用 1:1 结晶器水模型,采用中间包滑动水口上滑板和上水口吹入氩气,研究了采用这种吹气方式后板坯的拉速、水口浸入深度、水口出口角度等条件对板坯结晶器液面波动和表面流速的影响。并将浸入式水口吹气方式和上滑板上水口吹气方式的效果进行了比较。

关键词:中间包滑动水口 吹氩 板坯结晶器 连铸

ARGON INJECTION THROUGH SLIDE-GATE TUNDISH NOZZLE OF CONTINUOUS CASTING SLAB MOLD

Qie Fang Zhang Jiongming Wang Xinhua Wang Wanjun

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Two-phase flow in a full water model of a continuous casting slab mold, where argon is injected with water into the mold through the submerged slide-gate tundish nozzle, is studied. The influence of casting speed, immersed depth of the nozzle and jet angle on the surface velocity and fluctuation is analyzed. This research result is compared with the other one by supplying argon with water into the mold through the submerged entry nozzle.

Keywords: slide-gate tundish nozzle argon injection slab mold casting

1 引言

控制结晶器内流场是提高钢液洁净度的最后环节,结晶器内的流动方式不仅对夹杂物的分离去除、防止保护渣卷入钢水有很大影响;而且对凝固初期形成均匀的坯壳、防止注流冲刷局部凝固壳严重造成拉漏或坯表面裂纹产生有较大的作用。因此,研究不同操作条件下结晶器内流场特征对指导连铸生产是非常必要的^[1,2]。

采用水模型模拟结晶器内流场是一种很好的试验方法。在以往的水模型研究中主要研究了拉速、浸入式水口参数(水口形状^[3]、出口角度^[4,5]、水口吹氩量^[4,5]、水口浸入深度^[4,5])对结晶器流场的影响,但这些研究都离不开从结晶器浸入式水口上部吹氩管吹入氩气。多年现场实践表明,采用这种方式吹入氩气尽管能有效防止浸入式水口的堵塞问题,但对促进夹杂物上浮作用不大,而且还能显著增加结晶器内钢水液面的波动,使结晶器内钢水卷入保护渣的几率增加,造成铸坯表面夹渣,同时也使连铸坯表面气孔发生率明显增大。为了解决上述问题,近几年多数钢厂的连铸已改变了结晶器的氩气吹入方式,即采用从中间包上水口和上滑板等部位吹入氩气,同时采用了结晶器防堵水口(不吹氩水口)。这种工艺的改变,使铸坯气孔发生率有显著降低。

结晶器液面波动大,保护渣容易被卷入钢液中,液面波动小,则不能提供足够的热量来

熔化保护渣,导致不能均匀生成铸坯与结晶器铜板之间的液态保护膜,使铸坯表面出现裂纹;同时结晶器液面表面流速越大不仅容易造成液面流动的不稳定形成表面漩涡,而且容易使保护渣断裂形成渣滴,此渣滴被卷入钢液中有可能被凝固坯壳的前沿捕捉,从而形成皮下夹渣。本文采用物理水模型实验的方法,研究采用中间包上滑板和上水口同时吹气方式后,板坯的拉速、水口浸入深度、水口出口角度等条件,对板坯结晶器液面波动和表面流速的影响。并将采用浸入式水口吹气方式和上滑板上水口吹气方式形成的平均波高和表面流速效果进行比较。

2 研究方法

根据相似原理,本研究以宝钢二炼钢连铸钢厂5号连铸机为原型建立了1:1板坯结晶器水模型,以水代替钢液,空气代替氩气,结晶器宽度为1450mm,厚度为230mm。实验装置如图1所示。本试验采用DJ800型水工试验数据采集系统对结晶器水模型内的流动进行了定量测量,用螺旋桨旋转流速仪测出各点的表面流速。波高传感器和流速测点位置如图2所示。实验采用因素转换法进行研究,工艺参数如表1所示。

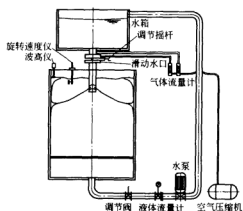


图1 水模型实验装置示意图

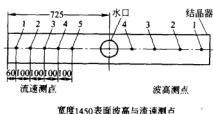


图2 实验测点布置示意图

表1 1:1结晶器水模型实验的有关参数

拉速/ $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
水口出口角度/ $^{\circ}$	向下5		向下15		向下25	
水口浸入深度/mm	100		220		300	
上滑板吹气量/ $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	0	5	10	15	20	
上水口吹气量/ $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	0	5	10	15	20	

3 实验结果分析

3.1 表面流速实验和平均波高结果分析

3.1.1 拉速对表面流速和平均波高的影响

图3和图4分别为在结晶器宽度为1450mm、结晶器水口浸入深度为220mm、水口出口角度为向下25°、中间包水口上滑板和上水口吹气量均为5L/min的工况下,测得的拉速与表面流速和平均波高的关系。由图可以看出,随着拉速的增加,结晶器内流场表面流速和平均波高的整体趋势是增加的,这主要是因为拉速增大,从结晶器水口流出的钢水量增加,并且射流所具有的动能也相应增加,射流冲击结晶器窄面后沿结晶器窄面到达弯月面处的动能也大,因此造成表面流速增大。同时,拉速增加使流股流出水口侧孔的速度增大,上回流区流股向上冲击力增大,因此结晶器液面波动幅度增加,平均波高相应增大。

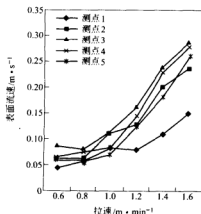


图3 拉速对表面流速的影响

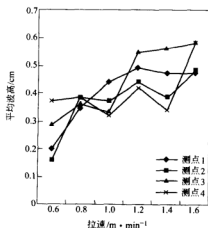


图4 拉速对波高的影响

3.1.2 浸入深度对表面流速和平均波高的影响

图5和图6为在结晶器宽度为1450mm、拉速为1.2m/min、水口出口角度为向下25°、中间包水口上滑板和上水口吹气量均为5L/min的工况下,测得的浸入深度与表面流速和平均波高的关系。由图可以看出,随着浸入深度的增加,表面流速相应增加。这是因为水口浸入深度增加时,水口射流距离液面的高度增加,射流与窄面碰撞后形成的向上回流具有更大的发展和形成空间,形成的回流更加充分和完全,促进液面层流体的水平流速加大,因此表面流速相应增加。从图3和图5均可以看出,表面流速从窄边到水口呈现先上升后减小的趋势,最大值点出现在大约为离结晶器窄面的1/3位置处。同时,随着浸入深度的增加,平均波高逐渐减小。这是因为随着浸入深度的增加,流股沿结晶器窄面上升到结晶器液面的距离增加,流股动能损失较大,到达钢液表面的动能相对较小,因此波动有所减小。

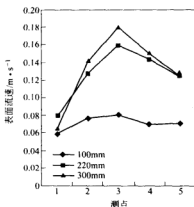


图5 浸入深度对表面流速的影响

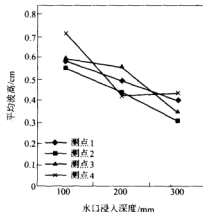


图6 浸入深度对波高的影响

3.1.3 水口出口角度对表面流速和平均波高的影响

图7和图8为在结晶器宽度为1450mm、拉速为1.2m/min、浸入深度为220mm、中间包水口上滑板和上水口吹气量均为5L/min的工况下,测得的浸入式水口出口角度与表面流速和平均波高的关系。从图中可以看出,随着向下倾角的增加,表面流速和平均波高值均降低了。这是因为当向下倾角增大时,向下流股冲击深度增加,向上流股减弱,并且向上流股能量损失较水口倾角小时有所增加,因此到达结晶器液面时具有的动能减小,造成表面流速有所降低。对于平均波高,随着水口倾角增大,射流从水口射出到达结晶器窄面的距离和沿结晶器窄面上升的距离增加,使得流股运动能量损失较大,因此达到结晶器液面的动能比较小,引起液面波动的力减小,平均波高相应减小。

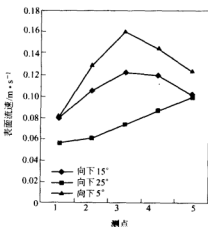


图7 水口出口角度对表面流速的影响

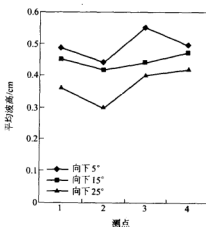


图8 水口出口角度对波高的影响

3.2 浸入式水口吹氩与上滑板上水口吹氩结果的比较

图9和图10为结晶器宽度为1450mm、水口角度为向下25°、拉速为1.2m/min、结晶器

液面浸入深度为 100mm 的情况下,分别采用浸入式水口吹入 5L/min 和上滑板上水口同时吹入 5L/min 气体时的表面流速和平均波高的比较图。图 11 和图 12 为结晶器宽度为 1450mm、水口角度为向下 15°、拉速为 1.2m/min、浸入式水口浸入深度为 220mm 的情况下,分别采用浸入式水口吹入 5L/min 和分别只在在上滑板上水口吹入 5L/min 气体时三种工况下的表面流速和平均波高的比较图。从这两组实验的结果中可以看到,吹气方式改变后结晶器液面的表面流速和平均波高都有明显的减小。这主要是因为采用上滑板上水口吹气后,吹气位置较浸入式水口吹气位置距离结晶器液面远,使被带入结晶器中的气体具有的动能减小,对结晶器中水的作用力减小,因此表面流速和平均波高都明显减小。可见,吹气方式的改变对结晶器防止卷渣、改善铸坯质量有一定帮助。

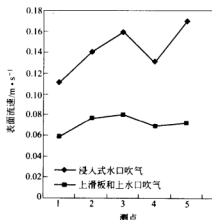


图 9 浸入式水口吹入 5L/min 与上滑板上水口同时吹入 5L/min 气体的表面流速比较

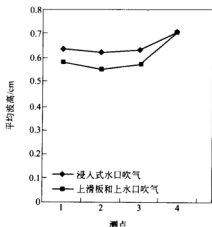


图 10 浸入式水口吹入 5L/min 与上滑板上水口同时吹入 5L/min 气体的平均波高比较

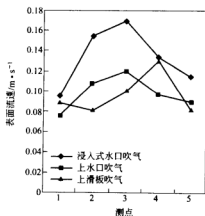


图 11 浸入式水口吹入 5L/min 与分别只在在上滑板上水口吹入 5L/min 气体三种工况下的表面流速的比较

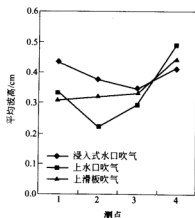


图 12 浸入式水口吹入 5L/min 与分别只在在上滑板上水口吹入 5L/min 气体三种工况下的平均波高的比较

4 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 吹入气体方式改变后,在上滑板和上水口同时吹入 5L/min 的气体时,随着拉速的增加,结晶器液面表面流速和平均波高相应增加;

(2) 吹入气体方式改变后,在上滑板和上水口同时吹入 5L/min 的气体时,随着浸入深度的增加,结晶器液面表面流速有所增加,而平均波高有所减少。

(3) 吹入气体方式改变后,在上滑板和上水口同时吹入 5L/min 的气体时,随着出口角度增加,结晶器液面的表面流速减小,平均波高减小。

(4) 吹气方式的改变后,结晶器液面的表面流速和平均波高均有明显的减小,对结晶器防止卷渣、改善铸坯质量有很大帮助。

参 考 文 献

- 1 Thomas BG, Mike LJ, Najjr FM. Metall. Trans., 1990, (21B):387
- 2 Huang X, Thomas BG. Metall. Trans., 1993, (24B):379
- 3 刘小梅, 方圆, 张丕军. CSP 和 ISP 结晶器水模型试验研究. 宝钢技术, 1997, 11(3):17
- 4 王妍, 郑伟, 朱苗勇. 宝钢一炼钢连铸机结晶器浸入式水口吹氩的水模型研究. 宝钢技术, 2000, 6:26
- 5 陈水房, 陈德杰, 李权. 大板坯连铸结晶器内流场实验研究. 炼钢, 1998, 25(2):28

小容量四流小方坯中间包挡墙 的数值模拟优化

李华龙 张家泉 王维维

(北京科技大学)

王连尉 薄凤华 崔京玉 王 勇 王国瑞 邵俊宁

(首钢总公司)

摘 要: 为了有效地改进进行小容量连铸中间包的冶金效果,对采用不同挡墙结构的四流小方坯中间包内钢水的流场进行了三维数值模拟研究。分析了其钢水流场特点以及对夹杂物去除的影响。比较表明,在中间包注流区与本体之间,采用带导流孔的全挡墙比原设计所用的低挡墙情形钢水流场分布明显合理,从而有利于提高小容量中间包去除夹杂物的能力。

关键词: 小容量中间包 导流挡墙 数值模拟

NUMERICAL SIMULATION ON THE WALL DESIGN FOR SMALL CAPACITY TUNDISH OF A FOUR-STRAND BILLET CONTINUOUS CASTER

Li Hualong Zhang Jiaquan Wang Weiwei

(University of Science and Technology Beijing)

Wang Lianwei Bo Fenghua Cui Jingyu

Wang Yong Wang Guorui Shao Junning

(Shougang Corporation)

Abstract: With the purpose to bring down the inclusions rating of the steel billets through effective tundish wall design, 3-D numerical simulations have been carried out on the flow dynamic processes in the small capacity tundish of a four-strand billet continuous caster in Shougang No. 3 Steel Plant. The flow patterns of the molten steel with different tundish structure have been revealed which show the possibility and capability of inclusions removal in the vessel before casting. It has been shown that a full wall with orifices, with the same height as the bulk, in between the body region and the filling region can create a fluid flow pattern better than the original shorter one, which benefit the removal of inclusions as well.

Keywords: small capacity tundish wall with orifices numerical simulation

1 引言

中间包是连铸生产系统的一个重要组成部分,它不仅起着储存和分配钢包钢水的作用,同时还是钢水中非金属夹杂物上浮和排除的重要环节。因此,中间包内钢水的良好流动状

态对延长钢水在中间包的停留时间、减少卷渣和促进夹杂物上浮排出有重要作用。为了减少夹杂、净化钢液提高钢质量,国内外在中间包应用上有许多研究和改进^[1-3],其中颇多采用数学模拟方法,并获得一些中间包容量、设计及其冶金效果方面的认识。为了改进首钢现有的小容量“T”型四流小方坯连铸中间包的冶金效果,基于大型流体动力学分析软件 CFX,对几种常用挡墙结构中间包中钢水的流动状态进行了三维数模分析。分析发现,通过合理的挡墙结构设计也能明显改善小容量中间包的冶金效果,从而有利于降低铸坯的夹杂物水平。

2 问题提出及方案设计

该铸机为全自动控制 Danieli 四流小方坯铸机,具有自动开浇,自动液面控制,动态二冷配水等特点。其中间包为公称容量 18t 的“T”型结构。由于容量小,且目前仅在注流区与本体之间使用原始设计的 400mm 低挡墙,其铸坯夹杂物水平多为 0.5~1 级,甚至达到 1.5 级,已不能满足企业发展精品棒材生产的需要。为此,要求在中间包主体框架结构不变的前提下,改进挡墙设计以实现流场合理分布,为降低铸坯的夹杂物水平提供理论依据。

依据国内外长期以来对于“T”型结构中间包的使用经验和本生产工艺特点,提出一些可能的工艺方案进行模型分析和筛选,其中部分方案如图 1~图 3 所示。考虑到几何结构和物理过程的对称性,以下模型分析过程中均取中间包的 1/2 对称结构作为计算区域,高度取值 700mm,为实际生产中正常浇铸时的液面高度。

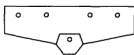


图1 原方案中间包
简易结构示意图
(原达涅利结构,挡墙高度 400mm,
两侧挡墙下部各有一个
40mm×40mm 方小导流孔)

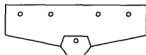


图2 中间包加高挡墙
(方案二一在当前工艺下,加高挡墙,
使挡墙超过液面。在挡墙
中下部开合适导流孔)



图3 中间包“V”形挡墙
(方案三一改“V”字形高挡墙,
在挡墙中下部开合适导流孔)

3 流体动力学计算分析

3.1 数学方程及边界条件

假设中间包内的钢水流动为稳态,忽略表面渣层的影响,钢水面为自由表面,包内钢水的流动为湍流流动,描述钢水流动的基本微分方程有:

连续性方程

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0 \quad (1)$$

Navier-Stokes 方程

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu_{\text{eff}} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right) \quad (2)$$

湍流动能方程

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho u_i k - \frac{\mu_{\text{eff}}}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_i} \right) = G - \rho \epsilon \quad (3)$$

湍动能耗散方程

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho u_i \epsilon - \frac{\mu_{\text{eff}}}{\sigma_\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} \right) = \frac{C_1 \epsilon G - C_2 \rho \epsilon^2}{k} \quad (4)$$

其中:

$$G = u_i \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_l + \mu_t$$

$$\mu_t = \frac{C_D \rho k^2}{\epsilon}$$

式中所出现的 5 个常数采用 Launder 和 Spalding 所推荐的数据:

$$C_1 = 1.43 \quad C_2 = 1.93 \quad C_D = 0.09 \quad \sigma_k = 1.00 \quad \sigma_\epsilon = 1.00$$

式中 C ——百分浓度, %;

C_1, C_2, C_D —— k - ϵ 湍流模型中的常数;

k ——湍流动能, m^2/s ;

p ——压力, N/m^2 ;

x_j, x_i ——在坐标方向上的时均速度, m/s ;

ϵ ——湍流动能耗散率, m^2/s^2 ;

μ_{eff} ——有效黏性系数, $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$;

μ_l ——层流黏性系数, $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$;

μ_t ——湍流黏性系数, $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$;

ρ ——密度, kg/m^3 ;

σ ——Prandtl-Schmidt 常数。

3.2 边界条件确定

忽略表面渣层影响, 假设表面为自由表面。在自由表面上, 液体直接与气相接触, 不与固体表面接触, 表面切应力很小, 可以忽略不计, 在自由表面和对称表面上, 变量梯度为零:

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial w}{\partial y} = v = 0$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial k}{\partial y} = \frac{\partial \epsilon}{\partial y} = 0$$

在入口处, 假设流股为一维流动, 其速度方向垂直于自由表面; 假定入口截面上的速度分布都相同:

$$u = w = \frac{\partial v}{\partial y} = 0$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial k}{\partial y} = \frac{\partial \epsilon}{\partial y} = 0$$

在邻近固体端处, 采用边界层理论处理, 在与固体接触的表面上, 采用不滑动边界条件:

$$u = v = w = 0$$

$$\frac{\partial u}{\partial x_j} = \frac{\partial v}{\partial x_j} = \frac{\partial w}{\partial x_j} = 0$$

$$k = \epsilon = 0$$

4 计算结果与分析

图4~图9为两个典型结构方案下的中间包内钢水速度矢量图和流线图比较。

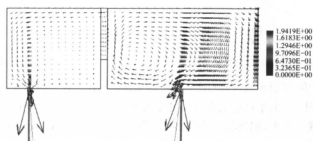


图4 x - z 截面出口速度矢量图(原方案)

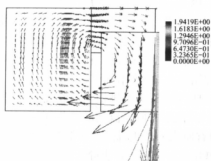


图5 x - z 截面挡墙导流孔速度矢量图(原方案)

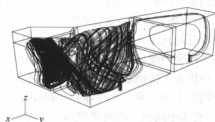


图6 原方案流线图

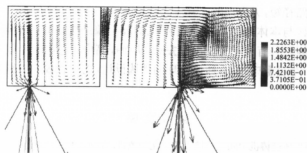


图7 x - z 截面出口速度矢量图(方案二)

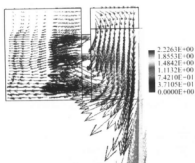


图8 x - z 截面挡墙导流孔速度矢量图(方案二)

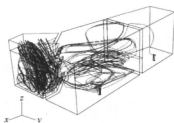


图9 方案二流线图

与原始结构中间包钢水的流动(图4~图6)相比,采用方案二的带导流孔高挡墙进行流动控制后(图7~图9),由于挡墙的限制及孔的导流作用,钢液在整个中间包内的流动被明显地分为三个区域。首先,钢液流入中间包后直冲包底,在包底散开,沿壁面及挡墙上升,形成强烈的循环流动,这一区域钢液湍流程度较大,有利于钢液的均匀混合;然后钢液沿挡墙直孔流出,继而分别到达出口和液面,在坝后又形成循环区。

对于原方案,由于中间包挡墙低于液面,在此区域流速发生急变,产生强烈的涡流,容易引发卷渣以及夹杂物到表面后重新卷回到钢水里。因此,靠近注流区的出口顶部渣层不是夹杂物的安全去除区域,也就是说,即使夹杂物运动到这里,也会被强烈的顶部搅动重新卷回到钢水里(图6)。而且,由于钢水大部分都从低挡墙上方经过,虽然原低挡墙也有一个导流孔,但下部导流孔可能会产生钢水回流到入口区的情况,也就是说,挡墙及其导流孔的设计并没有起到由入口区向出口区导流并且把湍流抑制在入口区的作用。

采用全挡墙后,钢水只能从三排导流孔进入出口区(图8)。上排钢水流经液面,盘旋而下。中排和下排钢水向上扬起,然后盘旋而下(图9)。由于有向上流动的趋势,所以有利于夹杂物的上浮去除。此外,同一侧两出口之间保留有原来的低坝,此时,坝后钢水贴近表面流动,到达中间包一端的窄墙后顺流而下,有利于其中夹杂物的上浮去除。

5 结论

中间包在原始的低挡墙结构条件下,注流区的强湍流及其湍动能波及面大,容易导致卷渣;此外,钢水流动路径短,无合理的上升流。

在中间包注流区与本体之间,采用带导流孔的高挡墙结构能有效抑制强湍流的波及区域,改善钢水的流动状态,有利于夹杂物的去除,从而提高中间包的冶金效果。

由此可见,对于小容量中间包,通过合理的挡墙设计,也能有效地控制其中的钢水流动、提高其冶金效果。

参考文献

- 1 赵连钢,刘坤.鞍钢板坯连铸机中间包挡墙设置优化与改进.炼钢,2003,19(2)
- 2 刘中兴,贺友多.五流连铸机中间包结构研究.包头钢铁学院学报,1999,18(2)
- 3 Chakraborty S, Sahai Y. Mathematical modeling of transport phenomena in continuous casting tundish(J). Ironmaking and Steelmaking,1992,19:487

保护渣对板坯连铸结晶器 平均热流密度的影响

钟忆生^{1,2} 张家泉¹ 潘 辉¹

(1 北京科技大学 2 韶关钢铁公司)

摘 要:对国内几种常用的板坯连铸保护渣使用过程的结晶器平均热流进行了统计分析。揭示出保护渣的理化性能对板坯结晶器平均热流的重要影响;认为控制参数 ηv 较低的保护渣其渣膜晶体结构中弥散分布有大量微气孔,能有效控制结晶器的冷却强度,降低中碳包晶结构钢连铸坯表面纵裂纹的发生率。

关键词:保护渣 结晶器 平均热流 纵裂

EFFECT OF POWDERS ON THE AVERAGE HEAT FLUX OF SLAB CASTING MOULD

Zhong Yisheng^{1,2} Zhang Jiaquan¹ Pan Hui¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Shaoguan Iron and Steel Co.)

Abstract: Couples of regularly used powders for slab casting have been investigated for the consideration of their effect on the average heat flux of mould. The remarkable effect of the powder physical chemistry properties on the heat flux has been revealed. It is shown that powder with a lower control parameter ηv may has emulsified structure during casting for an improved mould thermal properties, which is beneficial to the elimination of longitudinal surface crack during casting of peritectic steels.

Keywords: powders mould average heat flux longitudinal crack

1 引言

连铸过程中使用的保护渣通常在结晶器和坯壳之间形成渣膜层,渣膜层的结构与特性将影响铸坯向结晶器的传热,进而影响钢水初凝坯壳的生长和表面质量。

结晶器热流主要取决于渣膜热阻和渣—结晶器铜板热面之间的热阻,其大小受保护渣的化学组成、物理性能和坯壳与铜板热面温度等因素影响^[1]。渣膜热阻大小取决于渣膜厚度和渣膜的导热率。其中,渣膜厚度与拉速和保护渣黏度有关,拉速一定时,则主要取决于黏度。黏度高,产生的渣膜厚薄不均匀,热阻会增加;黏度低,液渣则容易随坯壳拉走,渣膜厚度较薄,热流也会增大。为此,有学者提出由黏度和拉速组成的控制参数^[2,3],如 ηv 或 ηv^2 ,来作为选择保护渣、控制结晶器热流的依据。本文以纵裂倾向较大的中碳结构钢 Q235-B 板坯连铸为例,对国内几种常用的板坯连铸保护渣使用过程对结晶器平均热流的影响进行了统计分析,旨在分析保护渣的理化性能和工艺性能对其使用性能的影响,为合理选用保护渣、减少铸坯纵裂纹的发生率提高铸坯表面质量提供依据。

2 板坯连铸用各种保护渣及其理化性能

韶钢板坯连铸浇铸中碳结构钢目前常用的结晶器保护渣有以下几种:(1)XLZ-9;(2)Q235 型;(3)Q345 型;(4)BRK-10 型;(5)CK-2;(6)BY-7。其理化性能如表 1 所示。

表 1 各种保护渣的理化性能

保护渣	化学成分/%											碱 度
型号	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	CaF ₂	K ₂ O	Na ₂ O	C	FeO	Fe ₂ O ₃	
XLZ-9	26.6	31.6	5.0	8.8	0.03	12.4	0.42	7.7	5.7	0.90	0.86	1.19
CK-2	28.4	31.3	4.6	8.14	0.01	13.1	0.04	1.8	5.4	0.36	0.74	1.12
Q345	25.7	33.7	3.8	8.57	0.00	17.3	0.40	6.0	3.2	0.58	0.83	1.31
BY-7	28.35	35.26	5.5	9.6	0.59	9.35	0.49	8.1	5.19	0.50	1.85	1.24
Q235	27.9	34.6	5.2	9.57	0.65	15.4	0.39	6.4				1.24
BRK-10	29.24	35.54	5.1	7.66	0.62	10.34	0.50	6.3	3.53	0.47	0.7	1.21

关于保护渣的黏度,目前实测途径还不成熟,实验数据往往相差较大。使用经验计算式要注意其成分适用范围。本文使用如下的新日铁计算式^[4]:

$$\ln \eta = \ln A + B/T \quad (1)$$

其中:

$$\ln A = -4.816 - 0.242x_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 0.061x_{\text{CaO}} - 0.121x_{\text{MgO}} + 0.063x_{\text{CaF}_2} - 0.19x_{\text{Na}_2\text{O}}$$

$$B = 29012.564 - 92.54x_{\text{SiO}_2} + 283.186x_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 165.635x_{\text{CaO}} - 413.646x_{\text{CaF}_2} - 455.103x_{\text{Li}_2\text{O}}$$

式中 η ——保护渣黏度, $P(1P=0.1\text{Pa}\cdot\text{s})$;

T ——温度,取 1573K;

x ——摩尔分数。

3 各种保护渣对结晶器平均热流密度的影响

结合大生产的实际条件,统计分析在一定过热度范围(20~35℃)下,不同保护渣在浇铸 Q235B 时结晶器宽、窄面铜板的平均热流密度与拉速的关系,如图 1~图 6 所示。

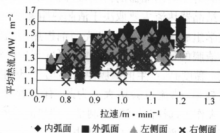
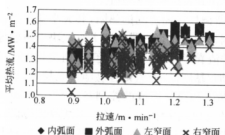


图 1 XLZ-9 型保护渣拉速与结晶器平均热流关系 图 2 CK-2 型保护渣拉速与结晶器平均热流关系

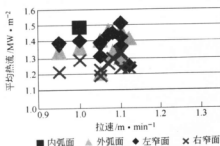


图3 Q345 型保护渣拉速与结晶器平均热流关系

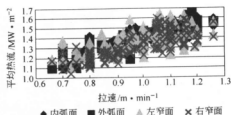


图4 BY-7 型保护渣拉速与结晶器平均热流关系

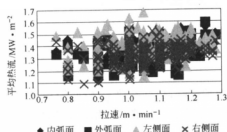


图5 Q235 型保护渣拉速与结晶器平均热流关系

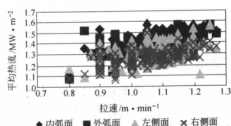


图6 BRK-10 型保护渣拉速与结晶器平均热流关系

可见,在低拉速情况下,浇铸 Q235B 使用不同类型的保护渣对应的平均热流密度差别不大。从拉速与平均热流密度趋势直线可看出,平均热流密度随拉速变化最大的是 BY-7 型和 CK-2 型保护渣。在拉速大于 1m/min 后,使用保护渣 CK-2 型、BY-7 型和 BRK-10 型宽面平均热流密度明显高于使用 Q345 型、Q235 型和 XLZ-9 型保护渣。如拉速 1.2m/min 时,前三者的平均热流密度为 1.55 MW/m^2 ,而后三者为 1.40 MW/m^2 。

Ogibayashi^[2]等人提出 ηv 作为控制参数,认为在 ηv 为 1~3.5 时结晶器传热最稳定、液态渣膜的厚度最均匀,对防止铸坯纵裂有利。表 2 为韶钢使用保护渣的 ηv 值。统计分析中发现,使用 Q345 型保护渣,拉速 1.1m/min 时结晶器平均热流密度较低,为 1.4 MW/m^2 左右,其铸坯的纵裂几率也明显较低。而 CK-2 型、XLZ-9 型、BY-7 型保护渣的结晶器平均热流密度明显较高,铸坯纵裂几率同样也较大。

表2 保护渣计算黏度和拉速 1.1m/min 时保护渣的控制参数

保护渣	CK-2 型	BY-7 型	BRK-10 型	Q235 型	XLZ-9 型	Q345 型
η	5.3	4.1	2.0	2.3	5.3	1.1
ηv	5.83	4.51	2.2	2.53	5.83	1.21
ηv^2	6.41	4.96	2.42	2.78	6.41	1.33

单位: η —P(1P=0.1Pa·s);
v—m/min。

图 7 为 Q345 型保护渣渣膜样的典型形貌。可见,其晶体结构中弥散分布有大量微气

孔,这可能应与其碱度较高有关。大量微气孔的存在将有效控制结晶器的冷却强度,从而降低了结晶器的热流密度和铸坯的表面纵裂纹发生率。

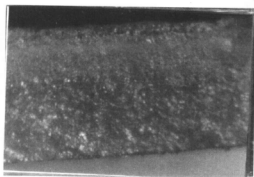


图7 Q345 型保护渣渣膜样的典型形貌

4 结论

保护渣的理化性能对板坯结晶器平均热流有重要影响,控制参数 ηv 较低的 Q345 型保护渣渣膜晶体结构中有弥散分布有大量微气孔,能有效控制结晶器的冷却强度,降低中碳结构钢 Q235B 连铸坯表面纵裂纹的发生率。

参考文献

- 1 Watanabe K, Suzuki M, Murakami K, et al. In: Steelmaking Conference Proceedings, 1996, 79: 265
- 2 Ogibayashi S, et al. Nippon Steel Technical Report, 1987, 34: 1
- 3 Wolf MM. In: Electric Furnace Proceedings, 1982: 335
- 4 Koyama K, et al. Nippon Steel Technical Report, 1987, 34: 41

板坯结晶器两孔水口与三孔水口的比较研究

胡 皓 赵和明 王新华 王万军

(北京科技大学)

摘 要:对某高拉速连铸机结晶器采用 1:1 的水模型,使用波差和最大波作为评价液面波动的指标,研究两孔水口和三孔水口对结晶器内流场的影响。随工艺参数改变,三孔水口液面波动和变化幅度都比两孔水口大,在距窄面 50mm 和 250mm 处的波动最大。这为减少结晶器液面波动提出了改进措施。

关键词:波差 最大波 液面波动 水口 水模型

RESEARCH ON COMPARING SEN WITH THREE BORES AND TWO BORES FOR MEDIUM THIN SLAB CASTER

Hu Hao Zhao Heming Wang Xinhua Wang Wanjun

(University of Science and Technology of Beijing)

Abstract: In order to research effect of SEN with two bores and three bores on flow field in mold of high casting speed caster, water model was established with scale of 1:1, and Wave Deviation and Maximum Wave height were used as evaluation index. With the change of process technology parameters, mold level fluctuation and change value of three bores is more than that of two bores. The maximum fluctuation value was took place at 50mm and 250mm from narrow face of mold. Finally, measure was put forward to decrease mold level height.

Keywords: wave variance max wave mold level fluctuation submerged entry nozzle water model

1 模型建立

高拉速结晶器水口内的流量比较大,与正常拉速正常宽度相比,其水口内流量大,出口流速大,进入结晶器内的流股流速较大,进一步导致液面波动比较大,容易发生卷渣^[1]。若把双侧孔水口改成三孔水口,在浇铸过程中,三孔水口与两孔水口相比较,第三个孔具有一定的分流作用。本实验通过水模型验证其液面波动是不是也随着分流而降低。

根据相似理论^[2],本研究建立了 1:1 的实验模型,如图 1 所示。结晶器宽 1520mm,厚 142mm,为了更好地显示结晶器的流场,长度加长为 2200mm(图 1)。所用的浸入式水口有两种:一个为普通双侧口,一个为三孔水口,即在两个双侧口加上一个向下的水口,如图 2 所示。

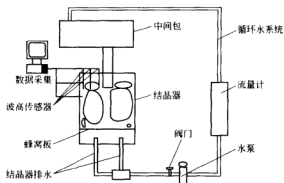


图1 实验装置示意图

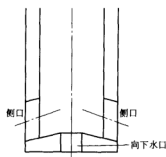


图2 水口装置示意图

2 研究方法

2.1 试验设计

影响结晶器内流动因素很多,包括水口出口倾角、水口浸入深度、浇铸速度和结晶器宽度^[3]等。通过测量两孔水口和三孔水口液面波动并对其进行比较,得出两孔水口和三孔水口的比较结果。本实验对影响因素采用排列组合的方式,如表1所示。其中,把水口出口倾角、水口浸入深度、浇铸速度和结晶器宽度作为工艺条件,每一个组合称为一种工况。

表1 各影响因素的排列组合

工艺参数	数 值				
拉速 $v_c/m \cdot \min^{-1}$	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8
水口浸入深度 l/mm	100		150		200
结晶器宽度 W/mm	1520		1270		1060

2.2 试验方法

本试验采用DJ800型水工试验数据采集系统对结晶器液面进行监测测量。在测量前,首先按照DJ800型水工试验数据采集系统的要求对结晶器液面进行静止调零,然后用DJ800型水工试验数据采集系统对某一时刻分别在距窄面50mm、150mm、250mm和距水口100mm处的液面的瞬时波动进行采集,如图3所示。然后再用数理统计学的方法对这些数据进行处理^[4],并得到两个非常有用的数据:波差、最大波。衡量液面波动有两类指标:一种是综合指标,即为波差,一种是瞬时指标,即为最大波。波差是指某个工况下,在一定的采集时间里采集的大量瞬时数据的标准差;最大波是这些瞬时数据与其平均值之差的最大值。通过比较两孔水口和三孔水口的各个工况下的波差、最大波,对两个水口进行评估。

3 试验结果分析

图4为实验中拍摄到的不同拉速情况下,在1270mm浇铸宽度条件下,水模型内浸入式

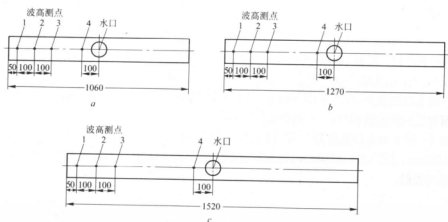


图3 水口装置示意图

水口流出的水流运动典型照片。可以清楚地看到,在较高拉速时($1.2 \sim 1.8 \text{ m/min}$),由浸入式水口流出的水流可以抵达结晶器的窄边,然后分为向上和向下两个分流。但是,在拉速为 $0.8 \sim 1.0 \text{ m/min}$ 时,浸入式水口流出的水流,在没有到达结晶器窄边前,即开始向液面上浮,且只有向上流动,没有向下的分流。

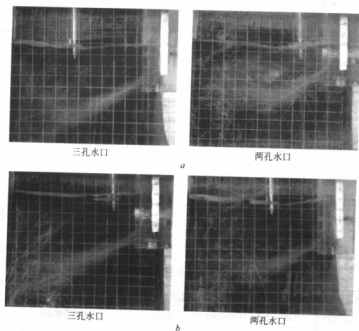


图4 水模型内浸入式水口流出的水流运动典型照片

a—水口夹角 15° ,宽度1270mm,拉速 2.0 m/min ,浸入深度100mm;

b—水口夹角 15° ,宽度1270mm,拉速 2.8 m/min ,浸入深度150mm

3.1 波差

图 5 为水口夹角为 -15° 、拉速为 2.4m/min 、浸入深度为 150mm 、结晶器宽度为 1270mm 下得到的沿着从窄面到水口方向上的不同测点波差变化图。有水下口的波差范围为 $4.3\sim 7.4\text{mm}$ ，无水口波差范围为 $3.0\sim 5.0\text{mm}$ 。从图上可以看到，三孔水口的波差大于两个侧水口的波差，在距窄面 50mm 处(即弯月面附近)和距窄面 250mm 处(即从主流股到表面和返回的流股的交汇处)是波差较大的位置。

图 6~图 8 为水口夹角为 -15° 、浸入深度为 150mm 、距窄边 250mm 处，结晶器宽度分别为 1060mm 、 1270mm 、 1520mm ，得到的波差随拉速的变化图。表 2 为图 6~图 8 的一些基本说明数据。

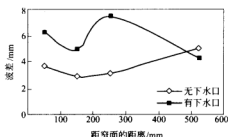


图 5 无下水口波差的比较 I
(水口夹角 -15° ，结晶器宽度 1270mm ，
浸入深度 150mm ，距窄边 250mm)

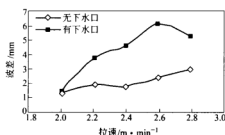


图 6 有下水口波差的比较 II
(水口夹角 -15° ，结晶器宽度 1060mm ，
浸入深度 150mm ，距窄边 250mm)

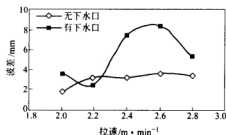


图 7 无下水口波差的比较 III
(水口夹角 -15° ，结晶器宽度 1270mm ，
浸入深度 150mm ，距窄边 250mm)

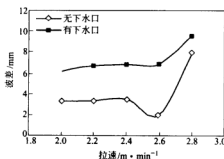


图 8 有下水口波差的比较 IV
(水口夹角 -15° ，结晶器宽度 1520mm ，
浸入深度 150mm ，距窄边 250mm)

表 2 图 6~图 8 基本说明数据

图 6 结晶器宽度 1060mm			图 7 结晶器宽度 1270mm			图 8 结晶器宽度 1520mm		
最大波差值的拉速值/ $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$	三孔水口	2.6	最大波差值的拉速值/ $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$	三孔水口	2.6	最大波差值的拉速值/ $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$	三孔水口	2.8
	两孔水口	2.8		两孔水口	2.6		两孔水口	2.6
波差范围/mm	三孔水口	1.6~6.1	波差范围/mm	三孔水口	2.6~8.3	波差范围/mm	三孔水口	6.1~9.5
	两孔水口	1.3~2.9		两孔水口	1.7~3.6		两孔水口	2.0~8.0

从图6~图8可以看出,三孔水口的波差明显大于只有两个侧水口的波差,两者的波差都随着拉速增加而增加,三孔水口的波差随着拉速的变化量要比大过两水口的。例如,在图6中拉速为2.2m/min,有下水口和无下水口的波差分别为1.9mm和3.7mm;拉速为2.6m/min,有下水口和无下水口的波差分别为2.4mm和6.1mm。

图9~图11为水口夹角为 -15° 、拉速为2.4m/min、距窄边250mm处,结晶器宽度分别为1060mm、1270mm、1520mm,得到的波差随浸入深度的变化图。表3为图9~图11的一些基本说明数据。

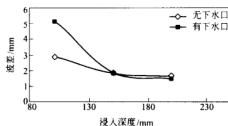


图9 有下水口波差的比较V
(水口夹角 -15° ,结晶器宽度1060mm,
拉速2.4m/min,距窄边250mm)

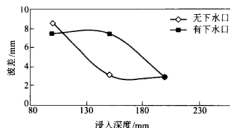


图10 有下水口波差的比较VI
(水口夹角 -15° ,结晶器宽度1270mm,
拉速2.4m/min,距窄边250mm)

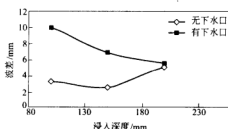


图11 有下水口波差的比较VII
(水口夹角 -15° ,结晶器宽度1520mm,
拉速2.4m/min,距窄边250mm)

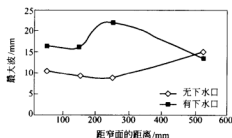


图12 有下水口最大波的比较I
(水口夹角 -15° ,结晶器宽度1270mm,
浸入深度150mm,距窄边250mm)

表3 图9~图11基本说明数据

图9 结晶器宽度1060mm			图10 结晶器宽度1270mm			图11 结晶器宽度1520mm		
最大波差值的浸入深度值/mm	三孔水口	100	最大波差值的浸入深度值/mm	三孔水口	100	最大波差值的浸入深度值/mm	三孔水口	100
	两孔水口	100		两孔水口	100		两孔水口	200
波差范围/mm	三孔水口	1.5~5.2	波差范围/mm	三孔水口	2.9~7.5	波差范围/mm	三孔水口	5.7~10.2
	两孔水口	1.7~2.9		两孔水口	1.7~3.6		两孔水口	2.5~5.2

从图9~图11可以看出,三孔水口的波差明显大于只有两个侧水口的波差,两者的波差都大致随着浸入深度增加而减少,而且三孔水口的波差随着浸入深度的变化量要比大过两孔水口的。例如,在图9中浸入深度为100mm,有下水口和无下水口的波差分别为5.2mm和

2.9mm;浸入深度为 150mm,有下水口和无下水口的波差分别为 1.9mm 和 1.8mm。

3.2 最大波

图 12 为水口夹角为 -15° 、拉速为 2.4m/min、浸入深度为 150mm、结晶器宽度为 1270mm 下得到的沿着从窄面到水口方向上的不同测点最大波变化图。有下水口的最大波范围为 13.4~22.3mm,无下水口最大波范围为 9.0~15.0mm。从图上可以看到,三孔水口的最大波大于两个侧水口的最大波,在距窄面 50mm 处和距窄面 250mm 处是最大波较大的位置。

图 13~图 15 为水口夹角为 -15° 、浸入深度为 150mm、距窄边 250mm 处、结晶器宽度分别为 1060mm、1270mm、1520mm,得到的最大波随拉速的变化图。表 4 为图 13~图 15 的一些基本说明数据。

从图 13~图 15 可以看出,三孔水口的最大波明显大于只有两个侧水口的最大波,两者的最大波都随着拉速增加而增加,而三孔水口的最大波随着拉速的变化量比要大于两孔水口的。例如,在图 6 中拉速为 2.4m/min,有下水口和无下水口的最大波分别为 6.5mm 和 5.4mm;拉速为 2.6m/min,有下水口和无下水口的最大波分别为 19.1mm 和 8.0mm。

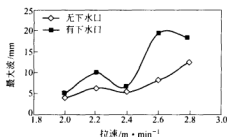


图 13 无下水口水口最大波的比较 II
(水口夹角 -15° , 结晶器宽度 1060mm,
浸入深度 150mm, 距窄边 250mm)

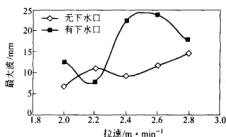


图 14 有下水口水口最大波的比较 III
(水口夹角 -15° , 结晶器宽度 1270mm,
浸入深度 150mm, 距窄边 250mm)

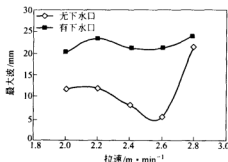


图 15 有下水口水口最大波的比较 IV
(水口夹角 -15° , 结晶器宽度 1520mm,
浸入深度 150mm, 距窄边 250mm)

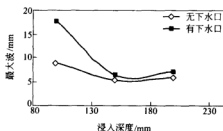


图 16 有下水口水口最大波的比较 V
(水口夹角 -15° , 结晶器宽度 1060mm,
拉速 2.4m/min, 距窄边 250mm)

表4 图13~图15基本说明数据

图13 结晶器宽度 1060mm			图14 结晶器宽度 1270mm			图15 结晶器宽度 1520mm		
最大波最大值的 拉速值/ $m \cdot min^{-1}$	三孔水口	2.6	最大波最大值的 拉速值/ $m \cdot min^{-1}$	三孔水口	2.6	最大波最大值的 拉速值/ $m \cdot min^{-1}$	三孔水口	2.8
	两孔水口	2.8		两孔水口	2.8		两孔水口	2.8
最大波范围/mm	三孔水口	4.7~19.5	最大波范围/mm	三孔水口	7.6~23.6	最大波范围/mm	三孔水口	20.2~24.0
	两孔水口	3.8~12.4		两孔水口	6.8~14.8		两孔水口	5.5~27.6

图16~图18为水口夹角为 -15° 、拉速为 $2.4m/min$ 、距窄边250mm处、结晶器宽度分别为1060mm、1270mm、1520mm,得到的最大波随浸入深度的变化图。表5为图16~图18的一些基本说明数据。

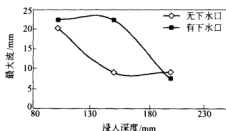


图17 有下水口最大波的比较图
(水口夹角 -15° , 结晶器宽度1270mm,
拉速 $2.4m/min$, 距窄边250mm)

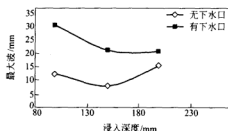


图18 有下水口最大波的比较图
(水口夹角 -15° , 结晶器宽度1520mm,
拉速 $2.4m/min$, 距窄边250mm)

表5 图16~图18基本说明数据

图16 结晶器宽度 1060mm			图17 结晶器宽度 1270mm			图18 结晶器宽度 1520mm		
最大波最大值的 浸入深度值 /mm	三孔水口	100	最大波最大值的 浸入深度值 /mm	三孔水口	100	最大波最大值的 浸入深度值 /mm	三孔水口	100
	两孔水口	100		两孔水口	100		两孔水口	200
最大波范围 /mm	三孔水口	6.5~18.0	最大波范围 /mm	三孔水口	7.3~22.5	最大波范围 /mm	三孔水口	20.9~30.5
	两孔水口	5.4~9.2		两孔水口	8.9~20.2		两孔水口	7.9~19.4

从图16~图18可以看出,三孔水口的最大波明显大于只有两个侧水口的最大波,两者的最大波都大致上随着浸入深度增加而减少,而且三孔水口的最大波随着浸入深度的变化量比要大于两孔水口的。例如,在图9中浸入深度为100mm,有下水口和无下水口的最大波分别为5.2mm和2.9mm;浸入深度为150mm,有下水口和无下水口的最大波分别为1.9mm和1.8mm。

比较图5~图11和图12~图18,还可以看出,同一工况下最大波和波差基本上呈3倍的关系。

4 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 因为实验拉速比较高,无论是三孔水口还是两孔水口的液面波动和表面流动都比

较大,卷渣不可避免。

(2) 三孔水口液面波动比两孔水口大,随工艺参数变化,三孔水口的液面波动变化幅度比两孔水口大,建议生产厂家使用两孔水口。

(3) 在距窄面 50mm(即弯月面附近)和 250mm 处(即从主流股到表面和返回的流股的交汇点),液面波动最大,是卷渣比较容易发生的地方。

参 考 文 献

- 1 包燕平,等.薄板坯结晶器内卷渣现象的研究.北京科技大学学报,1999,21(6):531
- 2 沈颐身,等.冶金传输原理基础.北京:冶金工业出版社,2003
- 3 齐新霞,岳峰.板坯连铸结晶器钢液卷渣现象研究.河南冶金,2003,11(2):12~14
- 4 黄良文,曾五一.统计学原理.北京:中国统计出版社,2000

板坯连铸结晶器内流场表面特性水模型实验研究

杨荣光 陆巧彤 王新华 张炯明 王万军

(北京科技大学)

摘 要:本文以某厂板坯连铸结晶器为原型,采用1:1的水模型进行实验,研究了不同工艺条件下,拉速、浸入水口出口角度、水口浸入深度、水口吹气量和结晶器宽度等工艺参数对大板坯结晶器内流场表面波动的影响情况,提出了优化结晶器流场的工艺参数,为在实际生产中减少结晶器内卷渣以获得高质量的铸坯提供了依据。

关键词:板坯连铸 结晶器 水模型

WATER MODEL EXPERIMENTS ON SURFACE CHARACTERISTICS OF SLAB MOLD FLOW PATTERNS

Yang Rongguang Lu Qiaotong Wang Xinhua

Zhang Jiongming Wang Wanjun

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract:Based on the slab caster mold of a Steelmaking Plant as our prototype, we use water model with 1:1 scale to test the flow and level fluctuations in the slab caster mold under the different processing conditions, such as, the casting speed, the port angel of submerged entry nozzle, the depth of submerged entry nozzle into molten steel, the argon gas bubble injection and mold width. We optimized the flow pattern in the mold to reduce defects from entrainment of mold slag, therefore we provide reference for producing high quality products.

Keywords:slab continuous casting mold water model

1 引言

随着连铸高效化的发展和进一步提高铸坯质量的要求,连铸结晶器作为控制钢水清洁度的最后环节,其内部钢液流动情况成为人们关注的焦点。但是随着连铸机拉速的提高,结晶器液面波动加剧,容易产生表面卷渣,造成铸坯质量恶化。在板坯连铸结晶器中,由液面波动引起卷渣而导致的铸坯的缺陷已成为影响铸坯质量的重要因素,在超低碳钢生产中超过60%的缺陷是由卷渣引起的^[1]。另外,结晶器内液面的变化对冷轧钢板表面的缺陷如起鳞,甚至对有些用户要求越来越严的某些钢种产生的铸疤起重要作用^[2]。因此,研究结晶器内液面的波动情况以及如何控制液面波动,对于获得良好铸坯,提高连铸生产效率以及生产洁净钢均具有重要意义。

本文结合某钢厂板坯连铸现场生产实际情况,建立1:1水模型。通过研究不同工艺参

数条件下,浸入式水口出口角度、水口浸入深度、拉速、水口吹气量以及结晶器宽度的变化对结晶器内液面波动的影响程度,提出了优化结晶器流场的工艺参数。

2 实验方法

考虑到结晶器内钢水流动主要受惯性力、重力以及黏性力的作用,根据相似理论,模拟时应确保模型与原型 Re 数和 Fr 数相等,以保证二者的相似。本研究采用 1:1 的水模型进行实验。实验装置如图 1 所示,结晶器水模型的尺寸参数如表 1 所示。表 2 给出了本研究的水模型实验工艺参数,共有 5 种拉速,3 种吹气量,3 种浸入深度,4 种水口角度,3 种浇铸断面,采用排列组合法,共存在 540 种工况。

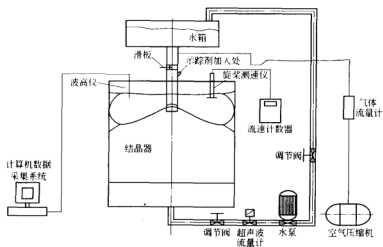


图 1 实验装置示意图

表 1 结晶器水模几何尺寸参数

水模参数		几何尺寸
结晶器宽度 W/mm		1900
结晶器厚度 T/mm		250
结晶器高度 H/mm		2000
水口出口 尺寸/mm	出口高度	80
	出口宽度	65
	出口厚度	25

表 2 水模型工艺参数

工艺参数	数值			
结晶器宽度/mm	1100	1500	1900	
水口浸入深度/mm	120	200	250	
气体流量/ $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	0	4	10	
水口角度/ $^{\circ}$	0	-15	-25	-34
拉速/ $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$	0.8	1.0	1.2	1.4 1.6

注: 水口角度前面的负号表示向下的倾角。

结晶器钢水液面波动和表面流速是反映结晶器内钢水流动特征的重要参数,对保护渣卷入有重要的影响。在水模实验中采用了中国水利水电科学院研制的 DJ800 型多功能水工监测系统对液面波动(波高)进行了测定,波高仪测得的数据由计算机进行快速采集记录。

3 实验结果及分析

在本实验过程中,在各种工艺参数改变的条件下,结晶器内流场的基本特征没有改变。注流由浸入式水口侧孔流出,形成一个很强的射流,该射流沿直线流向结晶器窄面,且在行进过

程中不断扩展,流速逐渐降低,到达窄面后分为上升流和下降流两个大流股。上升流股沿窄面向上流动,到达液面后改变方向流向水口,形成两个回流区,对夹杂物的上浮和弯月面的波动产生直接影响,决定钢渣卷混状况,同时也为保护渣的熔化提供热量,决定了熔融保护渣的厚度,其强弱取决于水口的角度、浸入深度、吹气量和拉速;下降流股则沿窄面向下行,达到一定穿透深度后,流向中心,形成两个与上面循环方向相反,范围更大的回流区,此流股对结晶器下端及二冷区组织产生直接影响。非金属夹渣的运行行为主要受此两大流股的影响。

3.1 拉速对液面波动的影响

如图2所示,随着拉速的增大,液面波动的总体趋势也在增加。因为,在同一个结晶器宽度下,拉速增大了,流股流出水口侧孔的速度增加,流股对结晶器窄面的冲击力也就增大了,流股沿窄面向上流动的速度增大,从而导致结晶器液面的表面流动加剧,液面波动增加。拉速增加,加剧了结晶器内流体的运动,结晶器内流体的扰动趋势加大。比较图2a,b可知,水口角度从上到下变化,液面波动有减小的趋势。

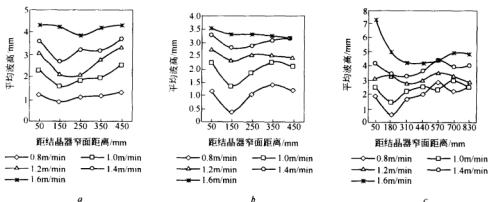


图2 拉速对液面平均波高的影响

a—结晶器宽度 1100mm, 水口角度水平 0°, 浸入深度 120mm, 吹气量 0L/min;

b—结晶器宽度 1100mm, 水口角度向下 25°, 浸入深度 120mm, 吹气量 0L/min;

c—结晶器宽度 1900mm, 水口角度向下 34°, 浸入深度 250mm, 吹气量 10L/min

比较图2a,b,c可知,在相同的操作条件下,靠近结晶器窄面处和水口附近波动比较厉害,因此这两处容易产生剪切卷渣和漩涡卷渣。这是因为水口射流撞击到结晶器窄面后沿窄面向上流动到达液体表面,并对此处的弯月面产生较大的冲击,故产生的驻波波幅大,从而使靠近结晶器窄面处的液面波动大。在水口附近,由于水口出口处射流流出形成的负压,易在水口两侧形成回流漩涡,从而加大了此处的表面波动。当从水口处吹气时,气体在浸入式水口内同水进行混合并聚合生成许多气泡,从而加强了结晶器内的搅动,这虽然有利于结晶器内的夹杂上浮,但当这些气泡从水口喷出并上浮到结晶器液面破裂时,却加大了结晶器液面局部的波动,如图2c所示。

在板坯宽度一定的条件下,提高拉速,有利于提高连铸生产率。但拉速的增加,会加剧结晶器内自由表面的波动,易造成卷渣,从而影响连铸坯的质量。因此,在增加拉速时,应该

优化其他的工艺参数来优化流场,以减少液面波动。

3.2 浸入式水口出口角度对液面波动的影响

如图3所示,随着水口角度向下的增大,液面波动有明显的减少。这是因为出口角度较小时,流股的冲击深度较浅,结晶器液面上部的回流强度加强,液面波动的波幅变大;出口角度向下变大,情况则正好相反。出口角度从 0° 变化到向下 34° 时,下部流股运动逐渐加强,下部回流区也相应加大,这样一来上部流股就逐渐减弱,其回流区也相应缩小,液面趋于稳定。在图3a中,从弯月面到水口附近,向下 34° 比向下 25° 水口的波高偏大,这是因为,当浸入式水口角度向下增大时,由于水口出口处射流流出形成的负压,极易在水口附近产生大的汇流漩涡,导致向下 34° 水口总体的表面波动较大。虽然水口角度向下增大时,有利于液面稳定,减少波动。但在高拉速的情况下(如 34° 水口,冲击深度达到了 $500\sim 600\text{mm}$),很容易将高温钢水带到结晶器深处,这将导致夹杂物不易上浮并增加漏钢的几率。

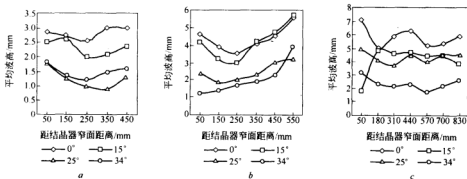


图3 水口角度对液面平均波高的影响

- a—结晶器宽度 1100mm, 浸入深度 200mm, 吹气量 0L/min, 拉速 1.6m/min;
b—结晶器宽度 1500mm, 浸入深度 200mm, 吹气量 4L/min, 拉速 1.4m/min;
c—结晶器宽度 1900mm, 浸入深度 200mm, 吹气量 0L/min, 拉速 1.2m/min

当结晶器断面宽度为 1900mm 时, 向下 15° 水口在结晶器弯月面处的波动明显低于其他角度的水口, 如图 3c 所示。这可能是向下 15° 水口中冲出的流股碰到结晶器窄面后向上行至液面时上部回流区尚未充分发展所致。

3.3 浸入式水口浸入深度对液面波动的影响

随着浸入深度的增加, 结晶器液面的波动总体趋势是减小的, 如图 4 所示。这是因为随着水口的浸入深度的增加, 流股沿结晶器窄面上升到结晶器液面的距离变大, 上回流的阻力增大, 流股动能损失较大, 使液面隆起的力较小, 因此减弱了液面波动。比较图 4a, b, c 可知, 对同一种工况, 增加浸入深度, 会增加冲击深度, 同时上部回流区的涡心高度也会降低, 所以表面波动也较小, 但其影响没有拉速的影响大。

随着水口浸入深度增加, 从水口出口流出的射流在窄面的撞击点也明显降低, 上下回流区的涡心明显下移。当浸入深度较浅时, 液面波动较剧烈, 在工业生产中就可能出现卷渣。

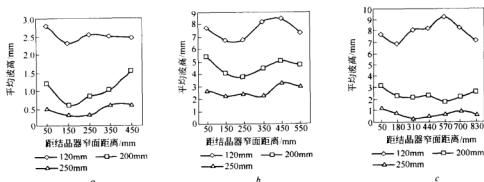


图4 浸入深度对表面平均波高的影响

a—结晶器宽度 1100mm, 水口角度向下 25°, 吹气量 0L/min, 拉速 1.2m/min;

b—结晶器宽度 1500mm, 水口角度向下 25°, 吹气量 0L/min, 拉速 1.6m/min;

c—结晶器宽度 1900mm, 水口角度向下 34°, 吹气量 0L/min, 拉速 1.2m/min

3.4 水口吹气量对液面波动的影响

实验结果表明,随着吹气量的增加,液面波动加剧,但结晶器液面各个部位的变化趋势不一样,如图 5 所示。

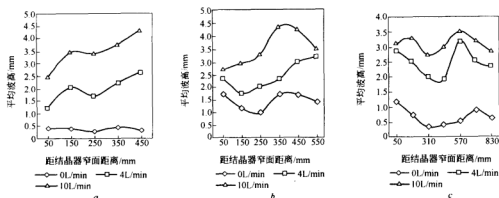


图5 吹气量对结晶器平均波高的影响

a—结晶器宽度 1100mm, 水口角度水平 0°, 浸入深度 250mm, 拉速 0.8m/min;

b—结晶器宽度 1500mm, 水口角度向下 25°, 浸入深度 200mm, 拉速 1.4m/min;

c—结晶器宽度 1900mm, 水口角度向下 34°, 浸入深度 250mm, 拉速 1.2m/min

这是因为大量气泡并不随水口出口流股流向窄面,而是以不同的角度直接浮出液面,这样一来,就对液面造成很大的扰动。吹气时,大量的气泡以不同的角度直接浮向液面,故液面上各点的波动呈不同特征。在结晶器表面不同的位置波动情况不同,局部波动相对剧烈。水口吹气对流股在窄面的冲击点的影响是随吹气量的增加,冲击点沿窄面上移,冲击深度相应变浅。但结晶器宽度不同,吹气量的影响也不同。不吹气时,较宽结晶器的水口距离窄面较远,冲击流股的冲击点相应较深,但有气体吹入时,水口距窄面较远气体克服浮力做的功

就越大,冲击点沿窄面向上移就较多。

3.5 结晶器宽度对液面波动的影响

一般调整结晶器的宽度不作为优化结晶器流场的手段,它是由用户来决定的。本研究表明,随着结晶器宽度的增加,液面波动明显增大。这主要是因为结晶器宽度增加后,结晶器内部有足够的空间使得上升流能够充分发展。与此同时,在相同的工况下,三种宽度结晶器的液面波动,以1900mm宽度的结晶器为最大,1500mm次之,1100mm最小。这是因为不同宽度的结晶器在其他工况相同的条件下,虽然它们的拉速是相同的,但大断面宽度结晶器水口的出水量大,导致了射流的速度较大,其对结晶器内流体的扰动剧烈,射流撞击到结晶器窄面后,向上回流的速度也较大,增大了上回流对液面的冲击,从而使结晶器液面的波动加大。而且结晶器宽度增加,使得流场的不对称因素更加突出,增加了产生漩涡的可能性,这样就增大了水口附近液面的波动。而对于窄面处,则是由于结晶器宽度的增加,增加了产生驻波的可能性以及驻波的波幅,于是增大了窄面处液面的波动。

4 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 本文采用1:1模拟结晶器和滑动水口来研究结晶器内流场,在各种工艺参数改变的条件下,结晶器中水的流场的基本特征没有改变,仍然存在上下回流区。

(2) 随着拉速的增大,液面的波动总体趋势也增加。

(3) 随着水口角度向下的增大,液面波动有明显的减少。

(4) 水口浸入深度对结晶器液面波动影响较大。随着浸入深度的增加,结晶器液面的液面波动总体趋势是减小的。

(5) 随吹气量增加,液面波动加剧,但结晶器宽度不同,吹气量的影响也不同。在结晶器表面不同的位置波动情况不同,局部波动相对剧烈。

(6) 随着结晶器宽度的增加,液面波动明显增大。

(7) 据文献[3],波幅控制在 $\pm 3 \sim \pm 5$ mm最好。以此为参考,综合各操作因素的影响,建议最优工况:结晶器宽度1900mm时,采用向下 25° 水口、浸入深度250mm、吹气量10L/min,拉速1.4m/min;结晶器宽度1500mm时,采用向下 15° 水口、浸入深度250mm、吹气量4L/min,拉速1.6m/min;结晶器宽度1100mm,采用向下 0° 水口、浸入深度120mm、吹气量0L/min,拉速1.6m/min。

参考文献

- 1 Iguchi M, Yoshida J, Shimizu T. Model study on the entrapment of mold powder into molten steel. ISIJ Int., 2000, 40(7): 785~691
- 2 [法] Dusser H. 等. 板坯连铸结晶液面调节新技术的开发. 武钢技术, 1996, (6): 30~35
- 3 蔡开科. 连铸技术的进展(二). 炼钢, 2001, 17(4): 1

合金钢连铸机高效化改造

王洪军 朱 荣

(北京科技大学)

李全君 王勤朴 王广连

(莱钢股份有限公司特殊钢厂)

摘 要:本文主要对连铸机存在的问题进行了分析,针对存在的问题进行技术改造,实现了较好的炉机匹配,连铸坯质量和钢产量得到明显的提高。

关键词:连铸机 高效化改造

REDEVELOPMENT OF HIGH EFFICIENCY CONTINUOUS CASTER OF ALLOY STEEL

Wang hongjun Zhu Rong

(University of Science and Technology Beijing)

Li Quanjun Wang Qipu Wang Guanglian

(Laiwu Iron and Steel Group Co., Ltd.)

Abstract:In this paper we analyses the problem of caster and redevelop the caster base on the analyses. Realization the preferable matching of furnace and caster, so the billet quality is marked improved, and the output is marked increased.

Keywords:continuous caster redevelopment of high efficiency

1 引言

高效连铸是一项系统工程,是以高拉速为中心,以提高质量生产无缺陷连铸坯为基础,来强化和提高生产工艺流程,提高连铸机生产效率,改进连铸坯生产质量,降低消耗,以获得低成本和高效益。实现连铸机高效化生产,不仅需要科学的基础,与连铸机相关的技术和辅助设施持续不断的创新是其成功的基础。

莱钢股份有限公司特殊钢厂(简称莱钢特钢厂)一炼生产区域,现有 20tEBT 电炉 3 座,25tLF 钢包精炼炉 2 座,R6m 三机三流合金钢连铸机一台(150mm×150mm)。设计年产优质合金钢连铸坯 15 万 t,轧制成 $\phi 12 \sim \phi 60$ mm 钢材。主要生产品种为优碳、合结、链用等。

公司深度挖潜方略的实施和电炉生产新技术、新工艺装备的应用,电炉钢生产能力将达到 50 万 t,而连铸机设计能力偏小,设备较落后,虽然经过不断局部整改,只能达到 36 万 t 的生产能力,连铸机不能与电炉相匹配,制约了钢产能提高,质量也难以保证,也限制了开发新品种对连铸坯质量的要求。因此,对连铸机进行了高效化改造。

2 连铸机存在的问题

连铸机投产三年来,暴露的主要问题如下:

(1) 中间包为矩形中间包,钢水注流点在中间,最大容积为 12t,正常液面高度为 600mm,除去 150mm 左右的液渣层,钢液高度为 450mm、钢水容量 9t 左右,钢水容量小液面低,中间包冶金效果差,严重影响连铸坯质量。

(2) 振动台为半板簧正弦振动,当拉速提高($>1.6\text{m/min}$)时,噪声较大,同时振动台基础颤动非常明显。

(3) 拉矫机采用罗克普式单点矫直拉矫机,存在设备故障率极高,造成设备热停工、维修不方便等缺陷。另外,由于利用旧拉矫机,机架已经变形,难以保证对中精度,跑偏现象极为严重。

(4) 二冷段采用三段全水喷嘴,由于弧半径较小,二冷段长度较短,仅 3.45m,连铸坯空冷段太长,连铸坯回温严重,出现中心偏析、中心增碳、中心疏松等质量缺陷几率大。喷淋管安装、定位、校弧困难,导向架结构易积存残钢,事故处理困难。

(5) 火焰切割机经常出现割不断现象,另外,割缝较大,金属损耗较大切割断面不整齐。

(6) 水处理系统只有选流并沉淀,循环水处理效果差,水中氧化铁皮、油污较多,喷嘴经常堵塞。

3 改造的原则

改造的原则如下:

(1) 连铸机进行改造后应实现炉机匹配,设备运行可靠,达到年产量 50 万 t 合格连铸坯的生产能力。

(2) 采用先进、实用、可靠的技术,结合国内其他厂家的改造经验,使其改造成为高效可靠的合金钢连铸机。

(3) 开发高附加值产品,提高连铸坯质量,使连铸坯无缺陷率大于 95%,质量符合合金钢连铸坯技术条件(SGNB 008—2000)标准。

(4) 保持原来的弧形半径、流间距和钢平台,尽量保持原来的土建基础。

(5) 在保证改造后先进性、可靠性和实用性的基础上,尽可能减少改造投资。

4 改造的内容

4.1 中间包改造

重新设计中间包形状。将矩形中间包改为“梯”形中间包,减少钢流对挡墙的冲刷,增大中间包容量,提高中间包液面高度,将中间包有效高度由原来的 650mm 提高到 800mm,有效容量由原来的 9t 加大到 16t,增加钢液滞留时间,减小钢流死区,增加中间包的冶金效果。

4.2 结晶器改造

将断面改为 150mm \times 180mm 断面,将结晶器铜管加长到 850mm,减小连铸坯中心偏析、中心疏松等缺陷,提高连铸坯质量,同时增加了轧材的压缩比,有助于提高钢材性能和质量。

对结晶器总成进行改造,提高结晶器进水压力,提高水流速度,起到强化冷却的目的。采用抛物线锥度铜管。锥度变化较好的接近连铸坯壳凝固收缩变形曲线,强化冷却的均匀

性和一致性,有利于结晶器内快速均匀的传热,适应高效连铸的工艺要求。

4.3 振动台的改造

振动台固定基座改为整体箱型结构,增强基础的稳定性,提高铸机作业率和振动系统的运行安全系数,便于设备的维护,适应连铸机的高效化生产的需要。

4.4 二冷系统改造

二冷系统改造包括:采用气—水雾化喷嘴,增加了压力气体,可以提高水滴的冲击力,提高传热效果;增加二冷段长度,改为四段;增加自动反冲洗过滤器、化学除油器、平流沉淀池等水处理设施,提高水处理效果,大大降低喷嘴堵塞现象。

4.5 配水模型

将由单一的有靠拉速调节二冷水量的静态配水改为通过拉速、钢水过热度、连铸坯表面温度等共同调节供水强度和供气量的动态配水,对配水的结果进行动态跟踪,从而自动修正配水模型,实现动态全自动配水模式。

其模型是 $Q = Av^2 + Bv + CT_1 + D$ (Q ——配水量; $A \sim D$ ——系数; v ——拉速; T_1 ——钢水过热度)。

其优点是:可以根据钢水过热度动态调整配水模型,减弱由于过热度偏差对钢水质量的影响,从而达到优化配水。

新上中间包钢水连续测温装置和连铸坯表面温度监测装置。能够对钢水和连铸坯表面温度实现连续测温,将“温度”作为配水模型的一个重要调节参数,优化配水模型,将连铸坯回温控制在 100°C 以内。

4.6 拉矫机改造

采用渐进矫直拉矫机,使连铸坯的变形是连续进行的,使连铸坯形变平均分布在两矫直辊间,相对减小了矫直对连铸坯的变形率,减小矫直应力相应减弱了带液芯矫直对质量的影响,提高连铸坯质量,同时增加了设备运行可靠性。

4.7 火焰切割机改造

采用整体切割小车式火焰切割机,切割枪行走、摆动改用变频电机控制,实现恒定的切割速度,达到理想的切割效果;定尺采用红外线定尺,使铸坯尺寸整齐划一,提高了设备运行稳定性。

4.8 采用钢水液面自动控制技术

增加结晶器液面自动控制。可以避免结晶器内的液面波动,造成结晶器内弯月面波动,引起连铸坯壳凝固前沿的变化,造成结晶器润滑不良、卷渣、皮下夹渣、皮下针孔、皮下裂纹等质量缺陷,可以进一步提高连铸坯质量,本次改造,采用铯源性结晶器液面自动控制系统。

4.9 其他相关配套改造

由于连铸机的改造、更换拉矫机,原有的电器自动化控制系统和液压系统需作相应的改

动,增设拉矫机变频控制、PLC 基础控制模块,气—水雾化配水控制系统,增设液控制阀块等。在振动台、拉矫机、运输辊道等轴承的润滑采用油气润滑,节约润滑油消耗量,提高润滑效果,提高了设备运行的稳定性,适合高拉速的要求。

5 改造前后连铸机的主要参数

改造前后连铸机的主要参数如表 1 所示。

表 1 改造前后连铸机的主要参数对比表

项 目	改 造 前	改 造 后
机 型	刚性引锭杆全弧形连铸机	刚性引锭杆全弧形连铸机
弧形半径	6m	R6m/R12m
流 数	三 机 三 流	三 机 三 流
流 间 距	1200mm	1200mm
振动方式	半板簧正弦振动,±3mm	半板簧正弦振动,±3mm
浇铸断面	150mm×150mm	150mm×180mm、150mm×150mm
拉 矫 机	单点矫直拉矫机	五辊连续矫直拉矫机
拉 速	1.35~1.55m/min	约 2.5m/min
主要钢种	45 40Cr	45 40Cr 20CrMnTiH
—结晶器液面控制		¹³⁷ Cs
二冷形式	全 水	气—水雾化冷却,四段配水
二冷控制	静 态 自 动	动态自动配水
设计能力	15 万 t/a	50 万 t/a

6 达到的效果

连铸机改造完成后,达到年产钢 50 万 t 的生产能力,连铸坯质量明显提高,完全满足热送热装需要优质连铸坯的要求。连铸机改造后主要经济技术指标见表 2。

表 2 连铸机改造后主要经济技术指标

月份	产量/其中 20CrMnTiH /t	拉 速 /m·min ⁻¹	作业率 /%	合格率 /%	溢漏率 /%	连浇炉数	热顶锻 合格率/%	低倍检验 合格率/%
5	43860/10850	1.95	97.5	98.8	0.02	1256	99.58	98.05
6	42500/12056	1.95	97.7	99.1	0	1068	99.31	97.65
7	44385/15430	1.98	98.3	99.3	0	1259	99.5	98.25
8	44690/13279	1.98	98.5	99.5	0.02	1346	99.2	99.0
9	43120/12543	2.00	98.1	99.5	0	1486	99.5	99.15

由表 2 可以看出,连铸机进行改造后,实现了炉机匹配,取得了较好的效果,解决了生产中的难题,提高了连铸坯的产量和质量,适应以 20CrMnTiH 为代表的高附加值钢种的生产 and 开发新品种的需要。

7 结论

通过上述分析可得到以下结论:

- (1) 采用新技术,对现有连铸机高效化改造,是提高连铸机产量和质量的捷径。
- (2) 加长结晶器铜管并使用抛物线锥度,合理的二冷和配水模型,连续矫直拉矫机是连铸机高效化的关键。
- (3) 以连铸为中心的生产组织及设备维修、定修模型的实施,是提高连铸机作业率,连铸机得以实现高效化的保证。

系统思考解决水气喷嘴堵塞问题

梁建国 李京社·杨振国 何庆文

(北京科技大学)

摘 要:对现在运行的水气雾化喷嘴的堵塞情况进行了深刻的研究分析,指出了解决喷嘴堵塞的可行性,并经过充分的生产实践,取得了显著成效。

关键词:水气雾化 喷嘴 堵塞

SOLVING CLOGGING OF WATER VAPOUR SPRAY NOZZLE

Liang Jianguo Li Jingshe Yang Zhenguo He Qingwen

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract:after the deep research and analyse the jam of water vapour spray nozzle which is running at the present, this paper points out the feasibility way to solve the jam of the spray nozzle, and pass through the full production practice, it has obtained the remarkable result.

Keywords: water vapour disintegration spray nozzle jam

1 引言

莱钢特钢厂第二连铸车间 2 号连铸机于 2002 年 8 月 28 日开始试车。其设备参数如下:

机型	三机三流
圆弧半径	$R=11\text{m}$
坯型	$260\text{mm}\times 300\text{mm}, 180\text{mm}\times 220\text{mm}$
浇铸钢种	20CrMnTiH, 40Cr, 20 号, 45 号, GCr15VD
喷嘴型号	气水混合雾化
水气比	1:30
水压力	0.2~0.4MPa
气压力	0.2MPa

试车前半年,二冷喷嘴经常堵塞,检修后不到 8 小时,至少有一半的喷嘴出现不同程度雾化效果不好的问题,导致一个浇次连铸钢水不能超过 2 天。

2 二冷水堵塞喷嘴原因分析

车间对大量堵塞喷嘴进行系统研究分析发现,许多喷嘴存在以下问题:

(1) 结垢:

1) 水中的碱度较高;

- 2) 经过喷淋管与喷嘴水的温度较高;
- 3) 喷嘴易与二冷水中物质形成垢。
- (2) 悬浮物及絮状物积累堵塞。
- (3) 其他大颗粒堵塞。

3 采取措施

3.1 结垢

大量的喷嘴在水气内腔混合室内及喷嘴头部存在大量白色物质,这些物质经过不断长大,不是将从混合腔到喷嘴的细孔堵塞,就是影响喷嘴头部的喷出角度,使水气雾化效果不好。经过科学手段分析,这些白色物质为 CaCO_3 、 MgCO_3 之类的化合物,在专业术语上称为“结垢”。形成结垢的原因有以下几个方面的原因:

(1) 水碱度较高。经连续检测,水中的 pH 值为维持在 8.9 左右。

当水的碱度小于 7.5 时,呈弱酸性,易腐蚀钢管,会造成大量的水泄漏。而当水的 pH 值大于 8.5,水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 较多,就容易以 CaCO_3 、 MgCO_3 的形式析出——结垢。

对二冷水质进行为期两个月的跟踪分析,得出结论:保持二冷水的碱度 pH 值在规定范围内最好,即 $7.5 \leq \text{pH} \leq 8.5$ 。要保证二冷水的 pH 值在规定范围内,应采取的措施有:

- 1) 必须搞清二冷水系统的总水流量 Q_1 ;
- 2) 有渗水无漏水,渗地下水量 $Q_2 \text{ m}^3/\text{天}$;
- 3) 正常蒸发量 Q_3 ,蒸发量为系统水总流量的 $x\%$,包括风机及冷却塔的蒸发量;
- 4) 在系统中补加新水,流量 $M \text{ m}^3/\text{天}$;根据以上数据,确定加入水中氯化铝及其他药量的加入量;
- 5) 定期全部更换二冷水,保证二冷水质。

(2) 经过喷淋管与喷嘴水的温度较高。

同样 pH 值的水,在不同温度下,结垢的可能性是不同的。一般情况下,水温越高,结垢可能性越大。因此,必须采取措施降低二冷水温。

原来的喷淋管分布是铸坯四个面每个面各有一段喷淋架,在每个喷淋架上各有四个喷嘴,如图 1 所示。

这种喷淋架的缺点是:

1) 铸坯四面有各自的四个弧喷淋架,这样各弧的喷淋架始终是处于本弧的中心部位——高温辐射区。

2) 所有弧段均只有一个进水与一种出水,在喷淋管内的进出水流量较低,较多的水长时间聚集在喷淋管内,形成高温水。

改进方法(如图 2 所示)为:

- 1) 改进喷淋管,由直线型改为环形,降低高温辐射程度。
- 2) 对环形喷淋管加一层隔热装置。即在喷淋架的外部包上一层绝热棉,再焊上一层不锈钢薄铁皮,既反射出一部分辐射热,又加固绝热棉,保证绝热效果。
- 3) 在每个环形喷淋管后加一放水阀,加大二冷水循环流量,即加强对环形喷淋架的冷

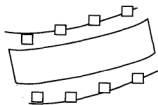


图 1 在铸坯内外弧的旧喷淋架

却,减少二冷水停留在喷淋管内的时间;降低喷淋架内二冷水的温度。

喷嘴容易结垢还有以下原因:

(1) 喷嘴材质容易结垢。通过对兄弟厂家的考察,发现不同厂家生产的喷嘴所使用材质、型号、形状等各不相同,我们所使用的喷嘴为淘汰产品,所用的水气混合室内的部件与水的摩擦系数较大,容易挂渣结垢。结垢后不是容易堵塞喷嘴就是使水气从喷嘴喷出的角度不正,现在已经有新的产品问世,因而全部更换旧喷嘴,以最快的速度购进了新型号的喷嘴,减小结垢概率。

(2) 长时间积累结垢。有的一些喷嘴尽管在当时检修时雾化效果较为良好,但是实际上由于长时间运行,其内部已经结了薄薄一层垢,其后来的结垢速度是非常快的。因而要求生产工与钳工定期将检修时换下来的一段及二段喷嘴,全部更换为已经清理良好的喷嘴。

(3) 检修质量较差所致。在实际生产过程中,像上述的喷嘴,总是能不换的就尽量不换。针对此,必须有严格的考核制度。要求每次检修后保证喷嘴连续雾化良好 24 小时以上,否则按 50 元/个考核生产工。

3.2 悬浮物及絮状物堵塞

还有一些喷嘴的堵塞不是结垢所致,而是由许多油性物质及絮状物所引起的。

油及其他絮状物的密度是较低的容易浮在水的上面,经过整个二冷水的循环,还是容易再次回到喷嘴中的。因而要求:

(1) 加大对职工的管理力度,降低环境对二冷水的“污染”;

1) 尤其是降低絮状物进入二冷水。在生产过程中有许多地方有用到石棉绳、石棉板、石棉毡等,这些物质要是不加强管理,是很容易进入到二冷室地沟内,经过长时间的分解,形成絮状物,从而进入二冷水循环系统堵塞喷嘴。

2) 降低生产及生活垃圾进入二冷水。

3) 检查液压系统,防止液压油进入二冷水系统。只要是生产过程,所有设备如拉矫机等,必须用到液压油、润滑油等,而一旦出现跑冒滴漏现象,这些油就会全部进入到二冷水中。

(2) 改进加入二冷水中的凝聚剂,加大形核力度。对于必须进入到二冷水中的油污与絮状物,通过加入凝聚剂的含量,使经过分解的污物易于形核凝聚,且不断长大沉淀。

(3) 再并联一台除油器,以降低二冷水流速,增大除污能力。根据流体力学定律,水的流速与带动物体物质密度的关系是立方的关系,也就是说当水速提高 1 倍时,它能带动水中杂物的能力能提高 8 倍。因而结合实际情况,将准备串联的一台化学除油器改为并联,以增大除油及污物的效果。

(4) 夏天在水中加入杀菌灭藻剂,降低藻类物质的生长。在夏天,由于环境温度较高,水中有一些氧化性物质,与空气中的氧气反应,容易形成菌藻类物质,它们自身进行聚合,经过循环后导致喷嘴堵塞。因而根据实际情况,在水中定期加入杀菌灭藻剂之类的物质,保证二冷水的纯洁。

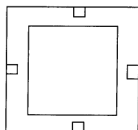


图2 围绕铸坯四周的新型环形喷淋架

3.3 其他大颗粒物

另外,有的一些喷嘴内部有大颗粒黑色杂质,直径大于或接近喷嘴的水气通道内径,约为0.5~1.0mm,聚集在喷嘴混合室内。对此采取的措施有:

(1) 利用检修时间,定期清理溢流井、除油器、沉淀池、浊环池。各循环池如果长期不加清理,则有较厚的淤泥,在停泵再开泵时,就容易将在泵口的淤泥及其他大颗粒杂物吸到管道内。因而要求定期彻底清理各循环池,保证二冷水水质。

(2) 对水泵工加强培训,稳定液位操作,防止吸入大颗粒夹杂。从地沟下方到溢流井的通道是凹形的,溢流井液位必须有一定的操作高度。当水位较高时,溢流井只是起到通水作用,而起不到溢流作用。大颗粒杂物尤其是保护渣及氧化铁皮容易借助高水位绕过溢流井的锯齿形挡墙,直接进入二冷水循环系统。因此,对于水泵工的培训必须加强,提高正常液位的操作意识,禁止中夜的睡岗现象。

(3) 新上过滤器,加大对过滤器的冲洗检查。对于水气雾化喷嘴,其内径较小,对于杂物的直径要求较高,一般过滤器在使用一段时间后就会因过滤网堵塞而不能使用,为了不影响生产,有时直接打开旁通,起不到过滤作用。

(4) 新上沉淀池,降低二冷水流动速度,加大沉淀力度。

(5) 浊环池中多加斜式沉淀板,增大沉淀效果。

4 经济分析

已经投资:

- (1) 更换全部喷嘴:11.9万元。
- (2) 环形喷淋架改造:2.4万元。
- (3) 放水阀:1200元。
- (4) 接放水阀金属软管:3600元。
- (5) 新上一个除油器:30万元。

准备投资:

- (1) 新进一个国外进口自动反冲洗过滤器:17万元。
- (2) 管路改造为不锈钢管:6万元。
- (3) 新增加沉淀池:20.5万元。

合计投资:

$$11.9+2.4+0.12+0.36+30+17+6+20.5=88.28 \text{ 万元}$$

效益回收

- (1) 全年效果1~2天一个浇次改为3~4天,最高达到5天,连拉达128小时。
- (2) 坯头坯尾每年少损失:12万元。
- (3) 铸坯质量合格率提高0.5%,直接经济效益265万元。
- (4) 减少电炉热停效益:185万元。
- (5) 减少电炉电耗费用:4.2万元。

直接效益回收:

$$12+265+185+4.2=466.2 \text{ 万元}$$

5 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 保证持续生产。经过全面分析,系统思考,二冷水气喷嘴在车间经过连续运行 128 小时后,208 个喷嘴中,只有二流二段内弧的一个喷嘴雾化效果不好,其余均运行正常,为车间的顺产、稳产、高产打下良好的基础。

(2) 提高铸坯质量。因保证稳定生产,缓解整个炼钢—连铸—轧钢的生产节奏,为 LF 炉的软吹氩气,保证了足够的时间,从而为保证铸坯质量时间提供了保障。

(3) 降低吨钢成本。因延长连续浇铸时间,减少计划热停时间,提高设备作业率,减少坯头坯尾数量,提高铸坯质量等,降低了生产费用,使钢材在市场有良好的价格竞争优势。

参 考 文 献

- 1 杨吉春,蔡开科. 钢铁,1990,(2): 9~12
- 2 刘谦. 钢铁,1984,19(4): 63~69

彩色视频显微仪在铸坯夹杂物研究中的应用

王文科 张炯明 王新华

(北京大学)

摘 要:本文采用彩色视频显微仪对连铸结晶器内铸坯的卷渣情况进行研究。从三个层面研究在不同氩气分配方式、不同吹氩量及不同拉速下,连铸结晶器内的卷渣情况,进而讨论氩气分配方式、吹氩量和拉速对板坯连铸结晶器内铸坯卷渣的影响,为优化结晶器流场提供依据。

关键词:连铸板坯 吹氩 彩色视频显微 卷渣

APPLICATION OF COLOR-CCD-VIDEO MICROSCOPE IN STUDYING INCLUSION IN SLAB

Wang Wenke Zhang Jiongming Wang Xinhua

(University of Science and Technology in Beijing)

Abstract: The slag inclusion in the slab shell formed in casting mould was analyzed by applying Color-CCD-Video Microscope. The data from the three layers under the conditions of different blowing Argon quantity and distribution mode at different casting speed are analyzed. The influence of blowing Argon quantity, the distribution mode and casting speed on slag inclusion quantity and size is discussed further. The analysis results will be helpful for optimizing the flow field in the mould.

Keywords: slab argon injection Color-CCD-Video Microscope slag inclusion

1 引言

连铸结晶器浸入式水口吹氩技术已经在板坯连铸生产中得到广泛的应用。在稳定状态下结晶器吹氩减少了钢水二次氧化的机会,可以防止中间包下部的滑动件的吸气问题,同时氩气泡对浸入式水口内壁进行清洗,防止水口内壁的结瘤^[1]。氩气在进入结晶器后在热浮力的作用下上升,对结晶器上部流场有强烈的搅拌作用,改变了结晶器上部的流动条件,使得结晶器这个强制传热装置的内部反应过程变得更为活跃^[2]。活跃的流场使得钢渣界面的更新加快,促进了保护渣的熔化,均匀熔化的保护渣层控制铸坯的传热条件,良好的保护渣熔化状态可以排除掉与熔渣层接触的非金属夹杂物,提高了铸坯的表面质量。但是连铸生产中总是存在一些不确定因素,造成铸机拉速变化等意外情况。由于铸机拉速变化,如不及时调整吹氩量,会造成较大的结晶器液面波动,并且由于耐火材料的工作条件变化(如水口结瘤),氩气分配方式存在人为因素等操作问题难以回避,往往对铸坯的质量带来影响^[3]。不合理的吹氩量和氩气分配方式造成了铸坯表面夹渣和气泡等质量问题,是冷轧板表面的重皮和麻点形成的主要原因^[4]。本试验采用彩色视频显微仪^[5]分析研究在两种拉速下,不

同吹氩量和不同氩气分配方式对连铸结晶器内的卷渣情况的影响。

2 研究方法和试验方案

彩色视频显微镜(Color-CCD-Video Microscope)是一种光、机、电相结合的检测仪器,已经广泛应用于电子、半导体、冶金、机械、化工、电力等部门,取代了传统光学显微镜,其圆环导光和自动调光功能使在监视仪上获得被测物体的图像。彩色视频显微镜在冶金领域的应用是利用光学原理将表面进行抛光处理后的大型铸件试验放大一定的倍数,并将图像信息记录在数码摄像机内,可以观察大型铸件表面形貌。本试验采用彩色视频显微镜对尺寸 $600\text{mm}\times 300\text{mm}\times 230\text{mm}$ 铸坯上表面从5mm,10mm和15mm三个层面观测夹杂物的形状、尺寸、分布和数量,用统计方法研究连铸结晶器内吹氩对铸坯卷渣情况的影响因素。

板坯连铸结晶器滑板式注流控制系统的吹氩元件是上水口和上滑板,中间包滑板系统构成如图1所示。由于吹气的位置靠近结合面的上方,在滑板结合面处形成正压区,可以防止在注流流动作用下上水口结合面和上滑板滑动面吸入空气。但是由于吹氩位置的不同,气体的运动行程也不一样,氩气泡在高温作用下膨胀对结晶器中的流场有很大影响。本试验在生产过程中对不同工况下吹氩参数进行选取,工况说明如表1所示。试验中取铸坯的上表面下方5mm,10mm和15mm处作为观察面,使用便携式磨样机对试样表面进行粗磨、精磨、抛光、清洗、干燥,然后采用彩色视频显微镜和数码摄像机对铸坯的表面放大100倍进行观察和获取数据,试验装置如图2所示。对所获得的图像进行处理,应用统计方法计算夹杂物数量。夹杂物面指数定义为单位面积上(mm^2)夹杂物的个数,即 $I = \sum_1^i n/i$;大型夹杂物面指数定义为单位面积上(mm^2)尺寸超过 $50\mu\text{m}$ 的夹杂物的个数,即 $I_{>50} = \sum_1^i n_{>50}/i$ 。

表1 试验工况表

流号 拉速/ $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	吹氩量/ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ (上滑板/上水口)		
1流 1.0	501样		503样
	4.33/14.83		9.30/9.81
2流 1.4	14.61/12.06	9.75/9.50	5.57/5.08
	551样	553样	554样

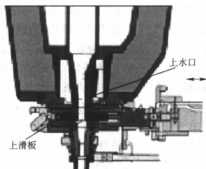


图1 中间包滑板控制系统

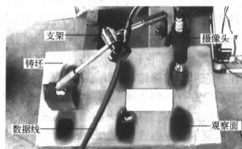


图2 试验装置图

3 试验的数据和结果

3.1 夹杂物分布情况

试验统计了方案中各个工况下的夹杂物总量情况,夹杂物的数量分布情况如图3所示。应用彩色视频显微镜所获得的典型观察图片如图4和图5所示。图中的暗黑色的边角尖锐的块状物质为非金属夹杂物,在 6.35mm^2 大小的视场内观察到的夹杂物数量有较大的差异,同时各个层面的夹杂物的数量有较大差别。可见,吹氩量和氩气分配方式对铸坯表层下的夹杂物数量影响不同。图片中的夹杂物形状为不规则的多角形、长条形,球形较少,夹杂物呈随机分布。

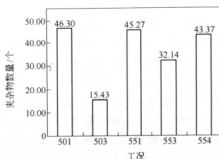


图3 夹杂物数量分布情况

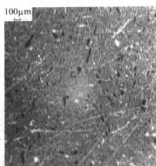


图4 501工况下的夹杂物分布

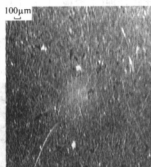


图5 503工况下的夹杂物分布

3.2 相同拉速、相同吹氩量、不同分配方式下夹杂物分布情况

比较501工况和503工况夹杂物数量,如图6所示。两种工况的拉速为 1.0m/min ,吹氩量分别为 19.16L/min 和 19.11L/min ,而两种工况的夹杂物面指数 I 分别为 7.29个/mm^2 和 6.22个/mm^2 。大型夹杂物面指数 $I_{>50}$ 分别为 2.56个/mm^2 和 1.79个/mm^2 ,不同之处在于分配方式:随着503工况上滑板的吹氩量增大而上水口的吹氩量减少,吹氩分配方式发生变化,由此造成大型夹杂物面指数降低 30.08% 。过大的水口吹氩量使得进入结晶器内部的氩气泡的行程加长,氩气泡对结晶器钢

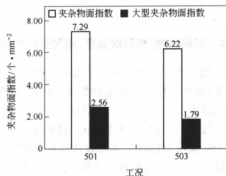


图6 相同拉速和吹氩量、不同分配方式的夹杂物比较

水液面的波动加大,造成铸坯中较多的夹杂物。因此,要合理地调整吹氩分配方式和水口吹氩量使结晶器内的流场稳定,保证合理的钢水流动,减小了液面的波动,降低夹杂物的数量和尺寸。

3.3 相同拉速、不同吹氩量、相同分配方式下夹杂物分布情况

比较 551 工况、553 工况和 554 工况夹杂物数量,如图 7 所示。三种工况拉速同为 1.4m/min,在上滑板/上水口的吹氩分配大致一致(45.22%—49.35%—47.70%)的情况下,三种工况的总吹氩量依次递减,吹氩量为 26.67L/min,19.25L/min 和 10.65L/min,铸坯中的夹杂物面指数分别为 7.13 个/mm²,5.06 个/mm²,6.83 个/mm²,大型夹杂物面指数为 2.41 个/mm²,1.45 个/mm²,2.62 个/mm²。在 553 工况下吹氩量较合适(19.25L/min),氩气分配方式比较合理(上滑板/上水口为 49.35%),铸坯的夹杂物的数量好于 551 和 554 工况,此时 553 工况的吹氩量为 19.25L/min。说明在该拉速下存在着一个合适的吹氩量和吹氩分配方式。551、553 和 554 工况下的夹杂物分布如图 8~图 10 所示。

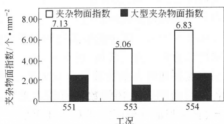


图 7 相同拉速和分配方式、不同吹氩量的夹杂物比较

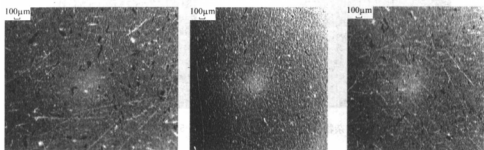


图 8 551 工况下的夹杂物分布 图 9 553 工况下的夹杂物分布 图 10 554 工况下的夹杂物分布

3.4 不同拉速、相同吹氩量、相同分配方式下夹杂物分布情况

比较 503 工况和 553 工况夹杂物数量,如图 11 所示。在相同的吹氩量、相同的分配方式下,铸机的拉速对夹杂物数量影响较大;铸机拉速由 1.0m/min 提高到 1.4m/min,夹杂物面指数由 6.22 个/mm² 降低到 5.06 个/mm²,降幅为 18.65%。由于拉速提高,大型夹杂物面指数由 503 的 1.79 个/mm² 降低至 1.45 个/mm²,降幅为 18.99%,说明对于低拉速下合理的吹氩量对铸坯夹杂物数量有重要意义。一般认为,随着拉速的提高会增加铸坯夹杂物数量。但是,获得的数据表明,合理的吹氩量对于优化结晶器流场,减少夹杂物的数量和尺寸有重要意义。在相同的吹氩量和分配方式下,低拉速未必可以获得较好的铸坯质量。从图中看出,低拉速的 503 工况的夹杂物面指数和大型夹杂物面指数都要比高拉速情况高。

503 和 553 工况下的夹杂物分布如图 12 和图 13 所示。从图 12 和图 13 可以看到,夹杂物的尺寸和数量都有所增加。原因在于低拉速时,浸入式水口钢水流量小,冲击力弱,气泡的穿透能力弱,气泡在水口附近逸出破裂,对结晶器液面造成波动。此时,应调整好吹氩量,防止气泡的逸出破裂对结晶器液面的搅动过大。当拉速较大时,浸入式水口钢水流量小,冲击力强,气泡的穿透能力强,气泡出水口后在钢流的作用下均匀分布到结晶器整个上部循环区。此时,气泡分散较均匀,在整个液面区域逸出,对钢液有良好的搅拌作用,且能携带夹杂物一同上浮,减少了钢水中的夹杂物数量。

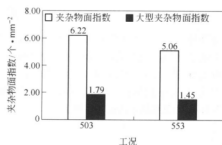


图 11 相同吹氩量和分配方式、不同拉速的夹杂物比较

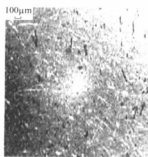


图 12 503 工况下的夹杂物分布

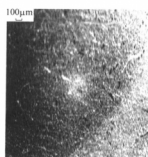


图 13 553 工况下的夹杂物分布

4 结论

本文通过采用彩色视频显微镜对连铸结晶器内铸坯的卷渣情况进行研究,得出以下结论:

(1) 板坯连铸结晶器浸入式水口吹氩对于铸坯的质量有重要的影响,单独调整上滑板或者上水口的吹氩量难以达到满意的铸坯质量要求。

(2) 不同的吹氩量和氩气分配方式对于铸坯在结晶器内部形成的坯壳内部卷渣数量和尺寸有不同的影响。在拉速为 1.0m/min 时,吹氩量和分配方式为 9.30/9.81L/min,得到了较好的铸坯质量;在拉速为 1.4m/min 时,吹氩量和分配方式为 9.75/9.50L/min,得到较好的铸坯质量。

(3) 在合适的吹氩量和分配方式下,吹氩操作可以改变高拉速下的结晶器内部的流动状态,优化结晶器内部钢水流场,减少在结晶器内部形成的坯壳的卷渣,降低夹杂物数量和尺寸,为优化结晶器流场提供依据。

参 考 文 献

- 1 蔡开科,程士富.连续铸钢原理与工艺.北京:冶金工业出版社,1994
- 2 刘和平.板坯结晶器液面波动的数学物理模拟及其特点.钢铁研究,2002,125(2)
- 3 郭太雄,钟声,方淑芳,李扬州.冷轧薄板表面条痕缺陷成因及预防.轧钢,2000,17(6)
- 4 杨洪涛.浅析连铸坯中非金属夹杂物.包钢科技,2001,27(增刊):55
- 5 VM-01 彩色视频显微仪的使用手册

拉速变化过程中连铸板坯皮下夹杂物的研究

赵紫锋 李 宏 张炯明 王新华 王万军

(北京科技大学)

摘 要:通过对不同变拉速情况下的连铸板坯表层夹杂物的含量、分布等进行分析研究,找出不同拉速变化条件下铸坯皮下夹杂物的分布规律,从而判断拉速的变化对结晶器卷渣的影响规律,为优化连铸工艺、提高铸坯质量提供依据。

关键词:拉速 卷渣 夹杂物

STUDY OF SUBSURFACE INCLUSIONS UNDER THE CONDITION OF VARIOUS CASTING SPEEDS

Zhao Zifeng Li Hong Zhang Jiongming

Wang Xinhua Wang Wanjun

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract:After analyzing the slab subsurface inclusions under the condition of various casting speeds, the rule of emerged mold flux as a function of the variety of casting rate was studied, and regarded as a reference to optimize the casting process, improve the quality of steel-casting products.

Keywords: casting speed emerged mold flux inclusion

1 引言

连铸板坯的表层夹杂物在经过热轧、冷轧变形后易暴露于钢板表面,形成表面条痕缺陷^[1],严重影响冷轧板表面质量。在工艺设备条件一定的情况下,拉速变化会引起结晶器液面较大波动,从而导致结晶器保护渣卷入钢液,如被凝固的坯壳捕捉,即形成连铸坯的表层夹杂物,这是铸坯表层夹杂物的主要来源,由于其颗粒较大且靠近铸坯表面,因此对钢的表面质量危害极大。实际生产过程中,由于生产调度、浇铸宽度调节、换钢包、换中间包、换浸入式水口等原因,或在水口堵塞、漏钢报警以及炼钢和浇钢在生产节奏上不匹配时,不得不变动拉速,因此,研究不同的拉速变化和连铸板坯皮下夹杂物的分布状况之间的关系,从而采取针对性措施以减少卷渣,对于提高板坯表面质量具有重要的现实意义。

2 试验方法

卷渣形成的夹杂物主要位于铸坯表层,我们通过对不同拉速变化条件下拉出铸坯中的皮下夹杂物进行定量分析,以表层夹杂物的含量、分布等情况来评价结晶器卷渣的情况,从而找出卷渣情况与拉速变化之间的关系。

2.1 取样方法

现场试验取样如图 1 和图 2 所示,拉坯速度的变化均是以 0.15m/min 的速率提高或降低。取样钢种为 DQ0542H1;铸坯规格为宽 1150mm×厚 230mm。

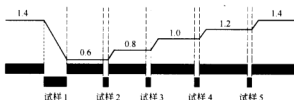


图 1 降速取样示意图(m/min)

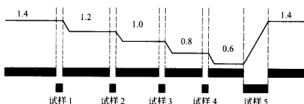


图 2 升速取样示意图(m/min)

图 1 中,试样 2、3、4、5 分别为 0.6m/min、0.8m/min、1.0m/min、1.2m/min 的四个恒拉速样,试样 1 为拉速从 1.4m/min 降到 0.6m/min 过程中的变速样,从其上截取对应于拉速为 0.6m/min、0.8m/min、1.0m/min、1.2m/min、1.4m/min 的 5 个试样,作为降速过程中的变拉速样。

图 2 中,试样 1、2、3、4 为图示的四个恒拉速样,试样 5 为拉速从 0.6m/min 升到 1.4m/min 过程中的变速样,同样从其上截取对应于拉速 0.6m/min、0.8m/min、1.0m/min、1.2m/min、1.4m/min 5 个试样,作为升拉速过程中的变拉速样。

以上各试样均是在铸坯内弧侧板宽四分之一处表层截取,试样尺寸为:板宽方向 80mm,拉坯方向 60mm,厚度方向 25mm。两种情况各有恒速样 4 块、变速样 5 块,共 18 块试样。

2.2 检验方法

对试样中夹杂物进行检验的主要方法,是采用扫描电镜—能谱仪(SEM)和钢铁研究总院纳克分析仪器有限公司自行研制的金属原位分析仪(OPA-100)。通过扫描电镜对铸坯皮下夹杂物进行观察、做能谱分析,得到铸坯表层夹杂物的种类、形貌,从而判断夹杂物的来源。然后用金属原位仪对所有试样的皮下多层面进行扫描激发,得出各层面上夹杂物的含量。通过对比不同试样中夹杂物的含量,得出影响夹杂物含量、分布的拉速变化因素。

3 试验结果与讨论

3.1 用扫描电镜检测试样皮下夹杂物

本试验选取 1.4m/min→1.2m/min 变速过程中的铸坯试样进行考察,对距表面 4mm 的层面做扫描电镜观察,并对看到的夹杂物拍照并做能谱分析,得到典型夹杂物的照片和成分,如图 3 和表 1 所示。

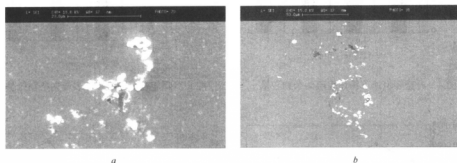


图 3 距表层 4mm 面上典型夹杂物

表 1 图 3 所示夹杂物中各元素含量

元素 夹杂物	Al	Si	Ca	Na	K	Fe
图 3a	4.9962%	8.1422%	1.1166%	0	1.9726%	83.6808%
图 3b	7.3126%	19.2305%	3.7239%	1.3259%	0.4230%	67.9840%

从扫描电镜—能谱仪分析结果可以看出,在拉速从 1.4m/min 降到 1.2m/min 的铸坯试样中,表皮下 4mm 的层面上存在着形貌呈分散的点链状、尺寸较大的夹杂物,且包含钙、硅、铝、钠、钾等多种元素。

从上述试验结果我们看到,由于铸坯表层夹杂物中含有钠、钾元素,说明这部分夹杂物为结晶器保护渣卷入坯壳所致,保护渣组成中含有 Na_2O 、 K_2O 。在连续浇铸过程中,保护渣覆盖于结晶器钢液面上,拉速的变化引起了液面发生较大波动,导致保护渣卷入钢液,形成了皮下夹杂物。

3.2 用原位分析仪对铸坯试样进行分层扫描

通过原位分析仪对试样表面进行扫描激发,可以得到每个扫描面上所有夹杂物的位置、组成以及由原位分析软件计算出每个扫描面上的各种夹杂元素的含量^[2]。

用金属原位分析仪对所取的 18 块试样进行扫描。由于铸坯在之后的轧钢过程中,表面氧化形成氧化铁皮,被去除大约表层下 3mm,所以距表层 3mm 以内的夹杂物不会影响板材表面质量,因此从铸坯以下 3mm 的面开始分析。每扫描一次后磨去 1mm 再扫描,本试验对每块试样扫描 6 层,共扫描 $18 \times 6 = 108$ 个面,每层扫描面积为 $40\text{mm} \times 60\text{mm}$ 。

通过原位分析仪扫描,得到每个面上夹杂物总的含量,从而求出每块试样中表层夹杂物的平均含量。由于每块试样都是在不同的拉速条件下取得的,通过对不同变拉速情况下表层夹杂物的含量对比,找出拉速的变化对铸坯表层夹杂物的影响规律。

对原位分析仪扫描所得结果进行处理,得到图 4~图 9 中所示的各种关系。

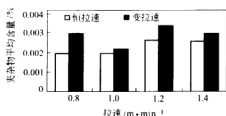


图 4 升速和恒速下铸坯表层夹杂物含量

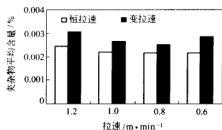


图 5 降速和恒速下铸坯表层夹杂物含量

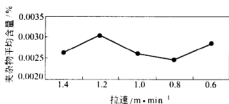


图 6 拉速降低对铸坯表层夹杂物含量的影响

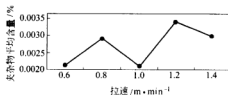


图 7 拉速升高对铸坯表层夹杂物含量的影响

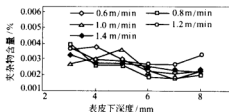


图 8 降速过程中不同拉速对应铸坯皮下各层夹杂物的含量

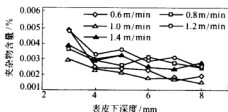


图 9 升速过程中不同拉速对应铸坯皮下各层夹杂物的含量

图 4 和图 5 为升降拉速和恒拉速过程中,在拉速相同情况下铸坯皮下夹杂物含量的对比。从图中可以看出,升降速情况下铸坯表层夹杂物的含量均比对应恒拉速下相同拉速处的铸坯表层夹杂物含量高。因而可以得出,拉速的变化导致了铸坯皮下夹杂物的明显增多。这是因为拉速的变化引起了结晶器液面的波动,达到一定程度将导致保护渣卷入钢液,如滞留于凝固的坯壳中,就引起了铸坯皮下夹杂物的增多。

图 6 和图 7 为降拉速和升拉速过程中,对应图中的五个速度点处铸坯皮下夹杂物的平均含量。从图 6 中我们看到,拉速从 1.4 m/min 降到 1.2 m/min 时,夹杂物的含量出现一个峰值,随着拉速继续降低到 1.0 m/min、0.8 m/min 时,夹杂物含量反而降低,直到拉速变化停止前(即到 0.6 m/min 时),夹杂物含量又突然增多。在图 7 中,拉速从 0.6 m/min 升至

0.8m/min时,夹杂物含量明显增高,继续升高拉速,夹杂物含量反而下降(在1.0m/min时),在拉速升高停止前(在1.4m/min时),夹杂物含量显著增高。由此可以得出,拉速刚开始变化、和变化中止前,铸坯皮下夹杂物有异常增多现象,说明拉速的突然变化引起了严重的结晶器卷渣现象;在拉速稳定变化过程中,发生卷渣现象较轻。因此,可以认为,拉速变化速率的大小比拉速的变化幅度的大小对结晶器保护渣卷入钢液影响更大。

图8和图9反映了在变拉速过程中不同速度点对应铸坯中皮下夹杂物沿铸坯厚度方向的分布。尽管不同铸坯中夹杂物的分布存在差异,但从总体上看,从铸坯表面随着深度的增加夹杂物的含量逐渐减少。因此,我们得出在变拉速过程中铸坯表层夹杂物的分布规律为:随着皮下深度的增加,夹杂物的含量呈减少的趋势。说明卷渣形成的夹杂物主要存在于铸坯表面附近,因此这部分夹杂物对铸坯表面质量影响最大。

4 结论

总结上述分析结果可以得到以下结论:

(1) 在拉坯速度发生变化的情况下,有结晶器保护渣卷入钢液的现象发生,由此形成的夹杂物尺寸较大,且靠近铸坯表面。

(2) 变拉速过程中铸坯表层夹杂物含量普遍高于恒拉速下的铸坯表层夹杂物的含量,说明非稳定的浇铸状态引起了铸坯表面质量的恶化。

(3) 拉速的突然变化对结晶器卷渣的影响更大,拉速的变化幅度对结晶器卷渣影响相对较轻。减小拉速变化率对减少卷渣有利。

(4) 越靠近铸坯表面,卷渣形成的夹杂物量越多,随着深度的增加,夹杂物含量呈减少的趋势。

参 考 文 献

- 1 郭太雄,钟声,方淑芳,李扬州.冷轧薄板表面条痕缺陷成因及预防.轧钢,2000,17(6)
- 2 王海舟.原位统计分布分析——材料研究及质量判据的新技术.中国科学(B辑),2002,32(6):481~484

钢中碳含量对连铸板坯纵裂纹的影响

柳向椿 赵国燕 蔡开科

(北京科技大学)

何矿年 曾令宇 张志明 廖卫团

(韶关钢铁集团有限公司)

摘 要:本文论述了为解决连铸板坯表面纵裂纹问题进行提碳的依据。并就提高碳含量后裂纹发生的关键影响因素以及提高碳含量后钢材的性能变化进行了讨论。

关键词:板坯连铸 表面纵裂纹 冲击性能 力学性能

THE EFFECTS OF CARBON CONTENT ON LONGITUDINAL SURFACE CRACK OF CC SLAB

Liu Xiangchun Zhao Guoyan Cai Kaike

(University of Science and Technology Beijing)

He Kuangnian Zeng Lingyu Zhang Zhiming Liao Weituan

(Shaoguan Iron and Steel Group Co.)

Abstract: What the paper discusses can provided scientific basis for solve the question of longitudinal surface crack by increasing the carbon content. And this paper analyzed the key influencing factor for longitudinal surface cracks and the changes in impact properties and mechanical properties after increasing the carbon content.

Keywords: slab continuous casting longitudinal surface crack impact properties mechanical properties

1 引言

韶钢板坯连铸机自正式投产以来,板坯表面纵裂纹一直居高不下。通过对其早期生产的近 12 万 t Q235 钢材板坯数据统计发现: $[C]=0.10\% \sim 0.14\%$ 时裂纹指数最高。含碳量在 $0.10\% \sim 0.16\%$ 的亚包晶钢连铸板坯易产生纵裂,这一点在国内外很多文献中都有介绍^[1~7]。这是因为包晶反应钢凝固过程中发生 $\delta \rightarrow \gamma$ 转变,产生 0.38% 的体积收缩,导致气隙形成,初生坯壳褶皱,结晶器热流不稳定,坯壳厚度生长不均匀性加重,最终导致铸坯表面纵裂纹的产生^[8,9]。为了降低板坯裂纹,借鉴前人的工作经验^[10],特提出将目标碳含量范围避开亚包晶钢裂纹敏感区域碳范围($0.10\% \sim 0.14\%$)。本文的目的是分析提高碳含量后对于减少板坯纵裂纹的效果,同时还针对碳含量提高后中板的性能变化进行了研究分析。

2 钢中碳对板坯表面纵裂纹统计分析

2.1 生产条件及统计方法

由于以前在生产 Q235 钢时碳含量的控制范围一般是 $[C]=0.07\% \sim 0.15\%$, 韶钢生产统计数据表明 $[C]=0.10\% \sim 0.14\%$ 范围内板坯纵裂纹指数最高。这是因为该范围处在亚包晶反应区, 钢水凝固过程中铸坯表面很容易产生纵裂纹。因此, 在试验中将钢水目标碳含量控制在 $[C]=0.15\% \sim 0.18\%$, 其他成分以及工艺技术参数都没有改变。由于目标碳含量范围很窄, 生产中碳含量并不能完全控制在这一范围内, 试验共安排生产了 10 个浇次 128 炉约 1.5 万 t 钢, 碳含量小于 0.15% 共有 62 炉, $[C]=0.15\% \sim 0.18\%$ 的共有 64 炉, 大于 0.18% 的 2 炉。

为了使统计分析结果更为直观, 定义了一个反映裂纹发生情况的裂纹指数。该裂纹指数反映了每一炉钢水所浇铸出来的连铸坯的裂纹发生的严重程度。

2.2 碳与铸坯表面纵裂纹的关系

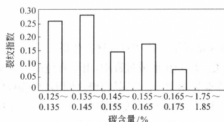


图1 碳含量与板坯裂纹的关系

图1所示为板坯表面纵裂纹指数随碳含量变化的关系, 从图中可以看出, Q235B 钢中 $[C] \geq 0.15\%$ 时, 板坯裂纹的发生率明显要比 $[C] < 0.15\%$ 的平均低 16%。且随碳含量增加, 裂纹指数有下降的趋势。在试验生产中还发现 $[C]=0.15\%$ 与 $[C]=0.14\%$ 有明显的差别, $[C]=0.15\%$ 时铸坯初检合格率要比 $[C]=0.14\%$ 的高 13%, 说明 $[C]$ 控制在 0.15% 以上, 对减少铸坯的裂纹发生有明显的效果。提高碳含量后,

板坯的裂纹发生指数明显降低, 这一点可以从图1中看出。因此可以认为碳含量提高后, 避开了包晶反应裂纹敏感区, 从而降低了铸坯裂纹发生率。但是在观察中还发现, 虽然碳含量增加后裂纹发生率降低, 但是裂纹的深度增加。提碳前后板坯由于裂纹的判废率分别为 0.41% 和 2.3%。因此, 对于由于提高碳含量后裂纹深度增加的原因有待进一步研究。

2.3 纵裂纹的形貌

图2为板坯表面纵裂纹形貌。纵裂纹主要分布在板坯宽面中间部位, 离中心 200~300mm, 裂纹呈直线形、间断性的分布。应当指出, 这种纵裂常常与板坯表面凹陷相伴生, 并且与波浪似的振痕相垂直; 同时, 这些裂纹似乎是沿着振痕的波峰轨迹分布, 裂纹长短不一, 有的裂纹仅几厘米, 而有的裂纹贯穿整块连铸坯。裂纹深度在 2~15mm 之间, 其中浅表裂纹约占 80% 左右, 深裂纹占 20% 左右。

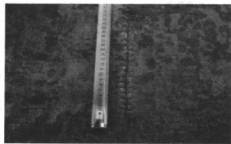


图2 板坯表面纵裂纹形貌

图 3 为裂纹横截面形貌。通常情况下,在裂纹附近都伴随有铸坯凹陷的产生。同时对裂纹内部做电子探针时还发现裂纹开口处内部有钠、钙、硅、铝、镁等元素。图 4 为将裂纹剖开后的裂纹断面形貌。可以看到,在裂纹附近有很多晶粒长大异常区域,异常晶粒排列方向均是垂直于结晶器壁。

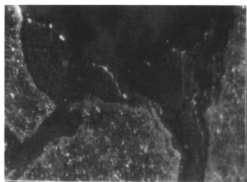


图 3 裂纹横截面形貌

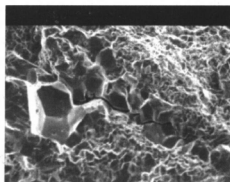


图 4 裂纹断面形貌

2.4 纵裂原因分析

由于在裂纹开口处有钠的存在,可以推测此处裂纹是在结晶器弯月面区产生的。裂纹附近有晶粒长大异常区域形成,这应该与此处传热不良有关。坯壳在形成过程中,由于有包晶反应发生,产生了 0.38% 的体积收缩,导致坯壳局部离开结晶器壁,在坯壳和结晶器壁之间形成气隙,热阻增加,最终导致大量的热量不能传递出去,该区域温度高,晶粒组织变得粗大。而这些大晶粒的边界容易形成沉淀物富集,并且突发的大晶粒容易导致应力集中,最终在坯壳薄弱处开裂。

3 提高碳含量对中板性能的影响

3.1 冲击性能

提碳前后材的冲击性能对比如表 1 所示。由表可以看出,钢板的冲击性能比提碳前比较平均下降 41J,但随着钢板厚度的增加,下降值呈减小的趋势,且厚度 $>36\sim40\text{mm}$ 的钢板

表 1 提碳前后材的冲击性能对比

中板规格/mm		8~16	>16~25	>25~36	>36~40	总 计
生产炉批数	提碳前	391	877	441	168	1877
	提碳后	13	52	19	16	100
常温冲击性能 (Q235B)/J	标 准	≥ 27				
	提碳前	180 (68~294)	164 (24~286)	125 (19~281)	103 (20~292)	153 (19~294)
	提碳后	124 (102~155)	110 (54~170)	105 (25~258)	118 (43~171)	112 (25~258)
	对 比	-56	-54	-20	+15	-41

注:提碳前[C]=0.07%~0.15%,提碳后[C]=0.12%~0.21%。

冲击性能要比提碳前高。提碳后钢板的冲击性能基本都满足标准要求。但有少数炉号的个别试样的冲击性能偏低。其中,04Z204878 炉批号 830mm 规格的钢板一个值为 26J(其他两个分别为 110J、80J),04Z204880 炉批号 830mm 规格的钢板一个值为 25J(其他两个分别为 144J、90J)。但不提碳的普板也存在类似现象。所有规格的冲击值最小值要比提碳前高,最大值要比提碳前低,这与试验量比较少,而提碳前生产的量多有关。

3.2 力学性能

提碳前后材的力学性能对比如表 2 所示。由表 2 可以看出,提碳后钢的强度比提碳前的高,其中屈服强度平均高 13MPa,但除 $>16\sim 25\text{mm}$ 规格范围外,其他规格都高 20MPa 以上,且所有规格的下限值都比提碳前高 20MPa 以上,其中 16mm 规格以下的高 50MPa;抗拉强度平均高 29MPa。说明整体上钢板的强度要比以前的高 20MPa 左右。伸长率比提碳前的低,平均低 1.7%,除个别炉批号的伸长率低于钢种要求外(04Z104830 炉 824mm 规格钢板的初检伸长率为 15%,复查为 22.5%、29%,因伸长率达不到 Q235 的要求,该炉批钢板改判为 Q255),其他 99 个炉批号的钢板都满足钢种要求。

表 2 提碳前后材的力学性能对比

规格/mm		8~16	>16~25	>25~36	>36~40	总 计
生产炉批数	提 碳 前	391	877	441	168	1877
	提 碳 后	13	52	19	16	100
屈服强度/MPa	标 准	235	225			
	提 碳 前	272 (235~330)	266 (230~335)	282 (235~365)	288 (240~390)	273 (230~390)
	提 碳 后	294 (285~315)	269 (250~305)	303 (265~360)	317 (275~380)	286 (250~380)
	对 比	+22	+3	+31	+29	+13
	标 准	375~500				
抗拉强度 /MPa	提 碳 前	405 (380~500)	396 (375~500)	423 (375~500)	424 (380~480)	407 (375~500)
	提 碳 后	443 (425~460)	421 (395~450)	446 (420~470)	464 (435~490)	436 (395~490)
	对 比	+38	+25	+23	+40	+29
	标 准	26	25(允许比标准要求低 1%)			
伸长率 /%	提 碳 前	31 (25~39)	32 (24~39)	30 (24~38)	29 (24~36)	31 (24~39)
	提 碳 后	32.2 (28.5~35)	29.2 (15~35.5)	28.4 (24~31.5)	28.3 (25.5~31)	29.3 (15~35.5)
	对 比	+1.2	-2.8	-1.6	-0.7	-1.7

注:提碳前[C]=0.07%~0.15%,提碳后[C]=0.12%~0.21%。

4 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) Q235B 板坯冶炼成分[C]提高到 0.15%~0.18%后,板坯的裂纹明显减少,[C]≥

0.15%的板坯初检合格率达到 84.4%,比提碳试验前生产的 Q235B 板坯初检合格率(54.3%)提高 30%。

(2) Q235B 提碳后,中板的性能仍能满足标准的要求,但与未提碳的有所变化。冲击性能、伸长率均有所下降,强度(包括屈服强度和抗拉强度)有提高的趋势。

参 考 文 献

- 1 蔡开科.连续铸钢.北京:科学出版社,1990
- 2 蔡开科,等.连续铸钢原理与工艺.北京:冶金工业出版社,1994
- 3 蔡开科,等.北京科技大学学报,连铸钢高温力学性能专辑,1993
- 4 袁伟霞.连铸板坯纵裂纹综述.炼钢,1997,5:47~50
- 5 朱志远.耐候钢连铸板坯纵裂机理及控制方法研究:[博士学位论文],2002
- 6 克劳瑟 DN.微合金化元素对连铸裂纹的影响.钢铁钒钛,2002,23(1):64~80
- 7 Continuous Casting of Steel 1985-A Second Study[M]. International Iron and steel Institute,1986
- 8 Moitra A, Thomas BG, Zhu H. Application of a thermo-mechanical model for steel shell behavior in continuous slab casting. Steelmaking Conference Proceedings, 1993; 657~667
- 9 Lankford WT. Some considerations of strength and ductility in the continuous casting process. Metallurgical Transactions, 1972, 3(4): 1331~1357
- 10 蔡开科.连铸坯裂纹控制.北京科技大学冶金学院,2003(内部资料)

连铸大方坯轻压下内裂纹趋势预报

赵国燕 李桂军 包燕平 柳向椿 蔡开科

(北京科技大学)

摘要:本文采用临界应变作为连铸大方坯采用轻压下在生产中是否产生裂纹的依据,总结了不同研究者得到的不同的临界应变值,并结合某厂采用轻压下的情况建立模型,对铸坯裂纹的发生进行了预报,并用实际生产中低倍试样验证了模型的可靠性,试验结果与模型结果相吻合。

关键词:临界应变 轻压下 内裂纹

PREDICTION OF INTERNAL CRACK OF CC BLOOM

Zhao Guoyan Li Guijun Bao Yanping

Liu Xiangchun Cai Kaike

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The critical strains are adopted as the crack criteria of soft reduction in CC bloom. The experimental data from many researchers were reviewed. The formation of internal crack in CC bloom were predicted through the model combined with some plants. The shape of macroscopic structure of bloom transverse section were used to verify the model predictions. The results of experiments is as good as the model.

Keywords: critical strains soft reduction(SR) internal crack

1 引言

轻压下是迄今为止进一步消除大方坯中心偏析的最佳方法之一,已在国内外许多钢厂得到广泛应用^[1~4]。液相穴末端采用轻压下去要达到:(1)改善中心宏观偏析和半宏观偏析;(2)铸坯固液界面不产生内裂纹的目的。对偏析的改善情况,我们可以通过对压下范围、压下量以及压下速率的合理分配来控制,然后对铸坯做低倍和成分偏析来评价效果,那么在轻压下过程中固液界面是否形成裂纹,能否通过某个参数来进行预报呢?

2 铸坯内裂纹产生的原因

裂纹在过去被人们称为鬼线,裂纹的产生原因是极其复杂的,是多种力和物理现象综合作用的结果。很多研究者对裂纹的产生原因进行了研究。裂纹的形成的原因主要有力学的观点和冶金学的观点两种^[3]。从力学的观点,对裂纹的形成提出了以下两种观点:

(1) 临界应变。

当固液界面固相的变形量超过了临界应变值时就产生了裂纹是通常采用的假说,从变形到断裂主要受变形速率的影响,变形速率 ϵ 增加,允许的应变量减少,容易产生裂纹。

(2) 临界应力。

以凝固过程中坯壳所承受的应力来判断裂纹的形成。如应力超过了固液相线温度附近的临界强度则产生裂纹。对于碳钢临界强度一般认为 $1 \sim 3 \text{ N/mm}^2$ 。

H. Hiebler^[6]认为在一定情况下,铸机的设计和浇铸过程的优化,尤其考虑铸机的维护,更多的是采用应变标准即临界应变来预报裂纹的产生。

临界应变值与钢的成分、变形速率、负荷值(应变累积)和在低延性区的停留时间有关,后两个因素取决于凝固时间和到弯月面的距离,考虑所有这些因素主要是柱状晶结构的出现(等轴晶的裂纹敏感性远远低于柱状晶)。通常人们认为,如支撑辊压下 Δh ,要使固液界面不产生裂纹的条件是铸坯产生的应变小于临界应变,即 $\epsilon_m < \epsilon_{\text{临}}$ 。也就是说,如果 $\epsilon_m < \epsilon_{\text{临}}$,则认为不会产生内裂纹;反之,则认为会产生裂纹。

因此,对于轻压下区域,只要压下应变小于铸坯不产生裂纹所允许的最大变形量 $\epsilon_{\text{临}}$,那么铸坯在压下区域就不会产生裂纹。因此,临界应变的确定就显得十分重要。临界应变到底该取多大?它与哪些因素有关?为弄清楚这些问题,许多研究者在实验室条件下做了很多研究工作^[7~11]。

3 临界应变的确定

研究内裂纹形成的临界应变的基本思路是:首先通过拉伸、弯曲、顶压等机械手段使正在凝固的试样发生一定程度的变形,利用有限元或其他分析方法计算凝固前沿产生的拉应变的大小,然后对冷却下来的试样做硫印或其他检查,确定试样中是否有内裂纹形成。根据应变量的变化与试样裂纹的情况和计算所得的凝固前沿应变值对照,即可确定出内裂纹形成的临界应变。使凝固前沿发生变形的的方法主要有:原位熔化—凝固—弯曲/拉伸法^[9]、带液芯钢锭弯曲/拉伸法^[7,10]、凝固壳局部顶压变形法^[8],这几种方法只是形式不同,目的是相同的,都是使凝固前沿产生一定程度的变形,所以不同变形量在凝固前沿产生的拉应变到底有多大是研究的关键所在,计算凝固前沿的应变大小的方法主要有:有限元分析法^[7,9,11]、基于梁弯曲理论的计算方法^[9]、测量推算法^[9~11]。不同研究者采用的方法不尽相同,有时上述几种方法单独使用,有时结合在一起使用,相互检验,以提高试验精度。不同的研究者给出的临界应变的数据不同,表1为部分学者得出的临界应变和应变速率与碳含量的数据,从表中我们看出不同的人得出的数据差别比较大,差别大的原因可能是实验条件的差异和实验方法本身精度等原因的影响。

表1 部分学者得出的关于临界应变的代表性结果^[12]

研究者	临界应变/%	应变速率/ s^{-1}	碳含量/%	实验方法
T. Mastumiya et al	1.0~3.8	5×10^{-4}	0.042~0.64	原位熔化—弯曲法
K. Miyamura et al	0.32~0.62	$(5 \sim 40) \times 10^{-4}$	0.18~0.24	凝固壳弯曲试验法
H. Sugitani et al	1.0~1.5	$(0.4 \sim 2.5) \times 10^{-4}$	0.42	凝固壳弯曲试验法
H. Fuji et al	1.0~1.6	$(20 \sim 54) \times 10^{-4}$	0.12~0.16	熔敷金属弯曲法
H. Sato et al	0.45~0.56	$(1 \sim 2) \times 10^{-4}$	0.13	凝固壳局部顶压变形法
K. Marukawa et al	3.2~3.3	$(15 \sim 35) \times 10^{-4}$	0.13~0.15	凝固壳局部顶压变形法
K. Narita et al	0.5~1.0	$(30 \sim 60) \times 10^{-4}$	0.16~0.23	凝固壳局部顶压变形法
T. Ito et al	3.2~3.6	$(8 \sim 67) \times 10^{-4}$	0.17~0.28	凝固壳局部顶压变形法
A. Yamanaka et al	0.7~2.1	$(1 \sim 60) \times 10^{-4}$	0.05~0.8	带液芯钢锭拉伸法
M. Kinefuchi et al	0.2~0.5	$(2 \sim 50) \times 10^{-4}$	0.15	带液芯钢锭拉伸法

H. Hiebler^[6]总结了文献中的试验数据,给出如图1所示的临界应变和钢种成分的相关性图表,所采用的数据基本上是在连铸典型的应变速率条件下获得的。其中,钢种的碳当量由下式计算:

$$C_{eq} = C + 0.02Mn + 0.04Ni - 0.1Si - 0.04Cr - 0.1Mo$$

从图1我们可以看出:(1)随 Mn/S 增大,临界应变增大;(2)随钢中碳含量的增加,临界应变减少;(3)适用的钢种范围宽,且适用于连铸典型的应变速率条件。这几个特点考虑了 Mn/S 和钢的化学成分的影响,基本上反映人们对临界应变研究的主要结论,并且与人们对内裂纹影响因素的认识相一致。

基于上面的分析,我们选择 H. Hiebler 归纳的图表作为预测内裂纹的判据,然后通过对实际铸坯进行应变分析,试用此判据,研究凝固前沿的应变判据与内裂纹形成的对应关系。由于裂纹的产生原因非常复杂,从理论上我们只能预测裂纹产生的趋势,具体到某一连铸机,在临界的应变范围内铸坯是否产生了裂纹,只能通过现场生产来验证。

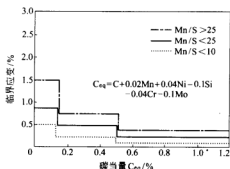


图1 临界应变与钢种成分的关系

4 模型的预报与验证

根据某厂的铸机情况,建立凝固传热模型和轻压下区的应变分析模型(包括压下应变和鼓肚应变等),其程序框图如图2所示。

计算采用轻压下的典型钢种在压下区域实施压下时铸坯产生的应变如表2所示,与临界应变做对比,发现 $\epsilon_m < \epsilon_{\text{临}}$,从理论上判断铸坯不应该产生裂纹,现场取59个样,做低倍检验没有发现裂纹。图3和图4为现场取得的低倍图。因此,可以认为,在凝固末端的轻压下当 $\epsilon_m < \epsilon_{\text{临}}$ 时一般不会产生内裂纹。

表2 计算的应变和临界应变

序 号	14(308196)	03(208096)
成分/%	C 0.717, Si 0.248, Mn 1.34 P 0.017, S 0.0097, Ni 0.028 Cr 0.017, Mo 0.003	C 0.66, Si 0.242, Mn 1.342 P 0.0177, S 0.091, Ni 0.031 Cr 0.034, Mo 0.003
碳当量 $C_{eq}/\%$	0.72	0.66
Mn/S	138.14	147.47
拉速/ $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$	0.75	0.70
过热度/ $^{\circ}\text{C}$	38	39
最大应变(模型计算)/%	0.035	0.036
临界应变/%	0.414	0.414

注:14为本炉一流的第三块坯子;03为本炉一流的第六块坯子。

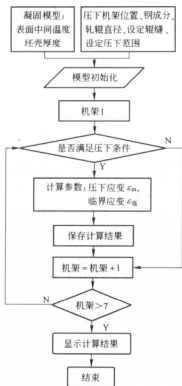


图2 模型的程序框图



图3 采用轻压下的大方坯横断面低倍图 I

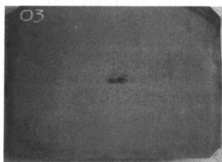


图4 采用轻压下的大方坯横断面低倍图 II

5 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 在轻压下区域采用轻压下时,由于施加压下而产生应变,当 $\epsilon_m < \epsilon_{\text{临}}$ 时,没有裂纹产生,工厂生产实践基本符合模型的结果;

(2) 由于裂纹的产生原因非常复杂,从理论上我们只能预测裂纹产生的趋势,具体到某一连铸机,在临界的应变范围内铸坯是否产生了裂纹,只能通过现场生产来验证。

参考文献

- 1 Kyung shik Oh, Development of soft reduction technology for the bloom caster at Pohang Works of Posco, Steelmaking Conference Proceedings, 1995; 301~308
- 2 Sakaki GS, et al. Soft reduction of continuously cast bloom at Stelco's Hilton Works, Steelmaking Conference Proceedings, 1995; 295~300
- 3 Masaoko T, et al. Improvement of centreline segregation in continuously cast slab with soft reduction technique, Steelmaking Conference Proceedings, 1989; 63~69
- 4 Markus Jauhola, The latest results of dynamic soft reduction in slab CC-machine, Steelmaking Conference Proceedings, 2000; 201~206
- 5 蔡开科,等.连续铸钢原理与工艺.北京:冶金工业出版社,1994
- 6 Hiebler H, Zirngas J, Bernhard Ch, Wolf MM. Inner crack formation in continuous casting; stress or

- strain criterion?. Steelmaking Conference Proceedings, 1994; 405~416
- 7 Miyazaki J, Narita K, et al. On the internal cracks caused by the bending test of small ingot. Transactions ISIJ, 1981, 21; B210
- 8 Wunnenberg K, et al. Investigation of internal crack formation in continuous casting, using a hot model. Ironmaking and Steelmaking, 1985, 12(1); 22~29
- 9 Matsumiya T, et al. An evaluation of critical strain for internal crack formation in continuous cast slabs. Transactions ISIJ, 1986, 26; 540~546
- 10 Yamanaka A, et al. Critical strain for internal crack formation in continuous cast slabs. Ironmaking and Steelmaking, 1995, 22(6); 508~512
- 11 Yu CH, et al. Simulation of crack formation on solidifying steel shell in continuous casting mold. ISIJ International, 1996, 36, supplement; S159~162
- 12 铃木干雄(日本), 北京科技大学讲学资料, 2001(内部资料)

低碳冷镦钢小方坯低倍缺陷的研究

马富平^{1,2} 薛正学² 包燕平¹ 刘建华¹

(1 北京科技大学 2 邢台钢铁有限责任公司技术中心)

摘 要:本文针对邢钢小方坯连铸机生产低碳冷镦钢存在的铸坯低倍质量问题,从连铸工艺的控制、优化方面分析了影响铸坯低倍缺陷的主要因素,提出了改善铸坯质量的工艺措施。

关键词:低碳冷镦钢 质量 工艺措施

THE STUDY OF BILLET METALLURGICAL DEFECTS OF LOW CARBON COLD HEADING STEEL

Ma Fuping^{1,2} Xue Zhengxue² Bao Yanping¹ Liu Jianhua¹

(1 University of Science and Technology Beijing

2 Technology Service and Development center, Xingtai Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract: Main factors for billet metallurgical defects of low carbon cold heading steel was analysed to improve the technics of CCM in Xingtai Iron and Steel Co., Ltd. and measurements for improvement of the billet quality was put forward.

Keywords: low carbon cold heading steel quality technics

1 引言

冷镦钢又称柳螺钢或冷顶锻钢,主要用于制造螺栓、螺钉、螺柱、螺母和柳钉等紧固件,另外也用于制造冷挤压异形零部件,使用领域相当广泛,从航空、航天、计算机、汽车等工业领域,到日常生活用自行车、照相机、钟表、家用电器等领域。常用规格为 $\phi 3\sim 40\text{mm}$ 钢丝。

采用冷镦的方法生产标准件,变形速度快、变形程度大、变形不均匀、尺寸精度要求高。因此,对冷镦钢盘条的表面质量、内在质量、成分的均匀性、冷加工性能及尺寸精度均有较高的要求。采用小方坯生产冷镦钢母材,为保证盘条的冷镦性能,必须保证铸坯的低倍质量^[1,2]。本文结合邢钢开发低碳冷镦钢的生产实践,探讨影响冷镦钢铸坯低倍缺陷的因素,通过工艺改进,取得了明显效果。

2 生产工艺流程

600t 混铁炉 \rightarrow 50t 转炉 \rightarrow 钢包底吹氩 \rightarrow 50tLF 精炼炉 \rightarrow 150mm \times 150mm 小方坯连铸机(外装式结晶器电磁搅拌) \rightarrow 高速线材轧机

3 生产钢种及化学成分

生产钢种为 ML08AL,化学成分见表 1。

表1 生产钢种的化学成分

成 分	C	Si	Mn	P	S	Al _i
国 标	0.05~0.10	≤0.10	0.30~0.60	≤0.035	≤0.035	≥0.02
内 控	0.05~0.08	≤0.06	0.30~0.45	≤0.015	≤0.010	≥0.03

4 低碳冷镦钢小方坯低倍缺陷的研究

4.1 生产中主要存在的低倍质量问题

通过大量取铸坯样经酸浸后发现,邢钢生产的低碳冷镦钢铸坯主要存在的低倍缺陷有:表面星形裂纹、表面针孔及皮下气泡、皮下裂纹、中心缩孔、中心疏松、一般疏松、中心裂纹。图1为工艺改进前的铸坯低倍照片。

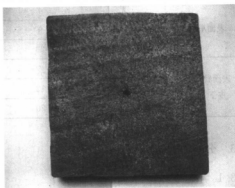


图1 工艺改进前铸坯低倍照片

4.2 对比研究结果

铸坯低倍缺陷造成盘条的力学性能和工艺性能不够稳定,通条性能差,材质硬度不均匀,在冷镦紧固件深加工过程中主要表现为镦锻头部开裂、拉丝尾部断尖^[2]。为此,对保护渣、结晶器振动、电磁搅拌、二次冷却水等生产工艺参数进行了优化调整,前后共进行了6个浇次,65炉对比跟踪试验,即工艺改进与未改进分别取钢坯样(共取铸坯样109个),全部酸洗低倍评级,结果如表2所示。从表2看出。工艺优化取得了令人满意的结果。工艺改进后铸坯低倍照片如图2所示。

表2 工艺改进前后铸坯低倍缺陷对比

连 铸 工 艺		工 艺 进 步 前		工 艺 进 步 后	
		总样数:36		总样数:30	
缺陷类型	缺陷级别	样 数	比例/%	样 数	比例/%
一般疏松	≤1级	7	19.4	7	23
	1.5级	6	16.7	10	33
	≥2级	23	63.9	13	44
中心疏松	≤1级	35	97.2	30	100
	1.5级	1	2.8	0	0
	≥2级	0	0	0	0
中心缩孔	≤1级	21	58.3	10	33
	1.5级	6	16.7	18	60
	≥2级	9	25	2	7

续表2

连铸工艺		工艺改进前		工艺改进后	
		总样数:36		总样数:30	
中心裂纹	≤1级	30	83	30	100
	1.5级	6	17	0	0
	≥2级	0	0	0	0
皮下裂纹	≤1级	8	22.2	18	60
	1.5级	7	19.4	9	30
	≥2级	21	58.3	3	10
表面星裂	无	4	11	20	67
	1处	9	25	8	26
	2处及以上	23	64	2	7
表面针孔及皮下气泡	无	4	11	18	60
	2个	12	33	8	27
	2个以上	20	56	4	13

4.3 分析讨论^[1,3]

4.3.1 保护渣的优化

原保护渣主要存在如下问题:

(1) 保护渣消耗量较低,造成结晶器与坯壳间渣膜过薄甚至出现断膜现象,致使铸坯表面局部无液渣,造成润滑不良使铸坯表面粗糙。

(2) 保护渣吸附 Al_2O_3 夹杂能力较差,随着连浇炉数的增加,吸收 Al_2O_3 夹杂的保护渣在弯月面形成簇团状的高熔点物,破坏了保护渣原始成分,引起保护渣性能(黏度、碱度、熔化温度)发生变化,造成渗入坯壳与结晶器壁间的液渣层不均匀,致使初生坯壳凝固不均。

为此,将保护渣性能进行了优化设计:保护渣碱度由 0.7 提高到 1.09,保护渣软熔点由 1130℃

降低到 1100℃。试验表明,更换保护渣后,保护渣消耗量比原来提高了 0.1kg/t,明显减少了铸坯表面星裂、夹杂等缺陷。

4.3.2 结晶器振动参数的调整

针对铸坯表面质量问题,分析结晶器振动工艺参数,发现负滑动时间在 0.2s 以上,太长的负滑动时间造成铸坯振痕较深,易在振痕处产生铸坯横向裂纹、星状裂纹等缺陷。因此,对结晶器振动参数进行了调整。调整结晶器振动工艺参数:拉速为 2.0m/min 时,振动频率由 130 次/min 提高到 195 次/min,振幅保持 6mm 不变。结果表明,铸坯振痕明显变浅,铸坯表面横向裂纹、星状裂纹缺陷减轻。

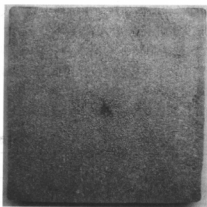


图2 工艺改进后铸坯低倍照片

4.3.3 结晶器电磁搅拌参数的调整

采用结晶器电磁搅拌无论对提高铸坯表面质量还是内部质量都具有主要作用。针对低碳冷镢钢生产中存在的铸坯表面针孔、夹渣等缺陷,通过优化电磁搅拌参数,取得了显著效果。为此,将结晶器电磁搅拌参数电流值由原来的 220A 提高为 280A,发现铸坯低倍表面针孔明显减少,铸坯等轴晶率稍有提高。

4.3.4 二次冷却水的优化

二次冷却强度对铸坯表面裂纹、皮下裂纹有重要影响。分析低碳冷镢钢生产中存在的铸坯裂纹缺陷,认为二次冷却强度偏高。通过对二冷制度进行优化,适当降低比水量,重新调整二冷各区水量分布,铸坯质量明显改善。

4.3.5 钢水过热度的控制

由于低碳冷镢钢钢水流动性较差,通过实践发现,中间包钢水过热度不应过低,应控制在 30~40℃ 为宜。

4.3.6 铸机拉速对铸坯低倍质量的影响

分别进行了拉速 1.7m/min、2.0m/min 铸坯低倍对比,为了进一步提高连铸机产能,又进行了 2.3m/min 拉速试验。结果表明,拉速提高,铸坯表面质量如星裂、针孔等有所改善,中心缩孔、中心疏松、一般疏松等缺陷的级别有所增加。但综合评价铸坯质量,拉速提高后并没有降低,对后续加工性能不会造成影响。

5 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 邢钢采用转炉→钢包底吹氩→LF 精炼炉+钙处理→150mm×150mm 小方坯连铸机→高速线材轧机轧制工艺可以生产出高质量的低碳高酸溶铝冷镢钢。

(2) 生产实践表明,通过对保护渣、结晶器振动、结晶器电磁搅拌、二冷水等连铸工艺参数的优化,可显著提高连铸坯的低倍质量。

参考文献

- 1 蔡开科,程士富.连续铸钢原理与工艺.北京:冶金工业出版社,1999
- 2 陈钢,王金平,王国平.连铸铝镇静钢冷镢钢方坯生产实践.见:第十二届全国炼钢学术会议论文集,2002(内部资料)
- 3 卢盛意.关于改进连铸坯质量的一些看法.冶金管理,2002,(增刊)

45 钢连铸坯质量研究

孔祥涛 包燕平 孙彦辉 刘建华 鲁欣武 胡文豪 金进文

(北京科技大学)

(杭州钢铁公司)

摘 要: 对抗钢 LD—LF—CC 工艺生产 45 钢连铸坯表面质量、内部质量、铸坯的洁净度,进行了全面系统的研究,摸清了现行生产的铸坯的质量状况。根据研究结果,找出了现有生产中影响连铸坯质量的主要因素,并提出了铸坯表面质量、铸坯洁净度的改进措施。

关键词: 连铸坯 质量 总氧 非金属夹杂物

RESEACH ON THE CONTINUOUS CASTING BILLET QUALITY OF 45 STEEL PRODUCED BY LD PROCESS

Kong Xiangtao Bao Yanping Sun Yanhui Liu jianhua

(University of Science and Technology Beijing)

Lu Xinwu Hu Wenhao Jin Jinwen

(Hangzhou Iron and Steel Stock Co., Ltd.)

Abstract: The exterior and interior quality, acid dissolve aluminum, total oxygen, nonmetallic conclusion of continuous casting billet of 45 steel produced through LD—LF—CC technic by Hangzhou Iron and Steel Stock Co. Ltd. was systematically researched. According to the researched results, the influential main factors of continuous casting billet quality were found, and brought forward better measures to improve the quality of billet.

Keywords: continuous casting billet quality total oxygen content non-metallic inclusions

1 引言

优质碳素结构钢 45 钢具有较高的综合力学性能,经热处理后,可获得一定的韧性、塑性和耐磨性,广泛应用于机械制造行业,因此,对钢的质量要求较高。生产合格高性能的 45 钢是一个从炼钢到轧钢的系统控制工程,它不仅需要炼钢提供高质量的合格铸坯,而且轧钢要有合适的轧制制度等。

热顶锻合格率为衡量 45 钢内、外在质量的重要指标,目前杭钢在 45 圆钢热顶锻检验中出现了热顶锻裂纹,为系统了解杭钢 45 圆钢热顶锻裂纹产生的原因及其影响因素,作者在炼钢各工序采用了跟踪实验、系统取样、综合分析的方法,对抗钢 45 钢的生产进行了系统的调查研究,以期找出影响 45 钢连铸坯质量的主要因素^[1]。

2 杭钢 45 钢生产工艺流程

杭钢转炉生产 45 钢工艺流程为:600t 混铁炉→40tLD 转炉→脱氧、合金化→吹氩→40tLF 精炼炉→小方坯连铸。冶炼工艺采用增碳法生产 45 钢,采用锰铁、硅钡复合脱氧剂

进行脱氧、合金化,出钢后采用全程吹氩,中间包容量 18t,钢包至中间包采用长水口保护浇铸、电磁搅拌,中间包至结晶器采用浸入式水口(14.5mm)保护浇铸,浇铸断面尺寸为 150mm×150mm。

3 试验研究方法

试验过程中,分别在转炉、LF 炉、中间包、连铸不同工序进行系统取样,用金相法、大样电解法,结合扫描电镜和电子探针(EDS)等手段,对钢中夹杂物进行观察和定量分析,用常规化学法对铸坯中成分进行分析,对所取连铸坯试样进行酸洗、硫印等常规检验。通过这些手段全面了解生产过程中,钢中的夹杂物演变规律和连铸坯的质量状况,找出影响铸坯质量的主要因素。

4 试验结果及讨论

铸坯质量,其含义包括铸坯的表面缺陷(裂纹、夹渣皮下气泡等),铸坯内部缺陷(裂纹、偏析等)和铸坯的纯净度(夹杂物含量、形态分布),本研究将就以上三个方面进行分析研究^[3]。

4.1 连铸坯的表面质量

对所取铸坯进行检验发现,铸坯表面振痕较深,有的铸坯在振痕处发生横裂纹,有的铸坯在角部发生纵裂纹,有的铸坯表面气孔严重,各类型缺陷如图 1 所示。

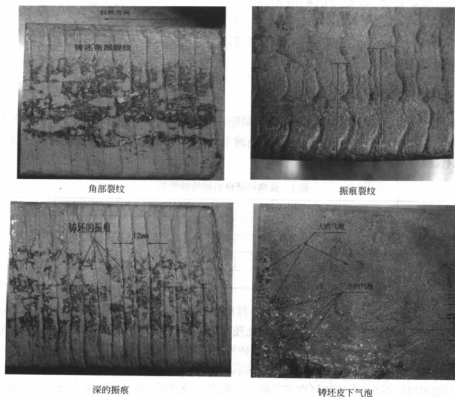


图 1 连铸坯表面典型缺陷

产生角部裂纹与下列因素有关:钢中的硫含量、浇铸温度、保护渣的性能、二次冷却水量等,应从钢厂的具体工艺条件出发,采取措施消除铸坯表面角部纵裂纹。

铸坯的振痕深度最大可达1.5mm,振痕与横裂纹共生,铸坯振痕越深,产生横裂纹的几率越大。因此,要减少横裂纹的发生,就要尽可能的降低铸坯的振痕深度,需要进一步优化结晶器的振动频率、振幅和负滑脱时间,减轻铸坯表面振痕,最终减轻连铸坯表面横裂纹。

经分析,有表面气孔缺陷的铸坯中酸溶铝的含量为0.0013%。理论上^[3],铝的脱氧反应为:



$$\lg K' = -\lg [\% \text{Al}]^2 [\% \text{O}]^3 = 63655/T - 20.58 \quad K_{\text{Al}} = 1/K'$$

在1600℃时, $K_{\text{Al}} = 4.0 \times 10^{-14}$ 。当 $[\% \text{Al}] = 0.0013$ 时,钢水中与之平衡的溶解氧为0.0029%。由图2可知,当钢水中的活度氧大于 2×10^{-3} 时,铸坯产生皮下气孔的几率增大,溶解氧高是造成铸坯皮下气泡产生的一个重要的原因。对照图2,钢水溶解氧为0.0029%时的铸坯针孔指数达到25%,这说明现有脱氧工艺条件下,铸坯出现针孔的几率还是很大的,因此有必要调整脱氧工艺,采用硅—锰—铝的脱氧模式,把钢中的酸溶铝控制在0.0040%~0.0060%之间,活度氧控制在 2×10^{-3} 以下。这样可以把钢中的氧降的很低,又能保证多炉连浇。

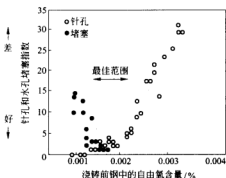


图2 铸坯针孔与钢水中溶解氧的关系

4.2 连铸坯的内部质量

连铸坯的内部质量主要指低倍结构和缺陷。良好的铸坯质量,不仅包括柱状晶区与中心粗大等轴晶区的合适比例,还包括连铸坯的宏观组织的缺陷。本次试验所取部分铸坯低倍组织检验结果如表1所示。

表1 连铸坯低倍组织检验结果

铸坯号	中心疏松	中心缩孔	中间裂纹	中心裂纹	夹杂物
2-666-1	0.5	2	0	0	0.5
2-666-2	0	1	0.5	0	0.5
2-669-1	0	0.5	0.5	0	0.5
2-669-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

表1的检验结果是根据GB 1979—80标准评级图而得出的。铸坯低倍检验结果表明,铸坯的中心疏松缺陷轻微,中心缩孔缺陷比较普遍,几乎没有中心裂纹,夹杂物水平轻微。

为分析铸坯中常规元素碳、硫、磷、锰在铸坯厚度上的偏析情况,从铸坯中心开始,沿内外弧方向,在距中心20mm、40mm、60mm处分别钻样分析各元素含量,分析结果如图3所示。

由图中可以看出,在铸坯厚度方向碳、锰、硫各成分含量变化很小,磷元素的含量变化较大,但偏析指数最大为1.1,总的来说,铸坯内部偏析不严重。

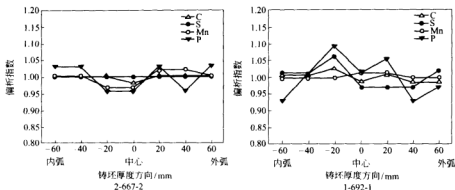


图3 铸坯厚度方向上元素分布

4.3 连铸坯的洁净度

4.3.1 铸坯厚度方向 T[O] 的变化

图4为在铸坯厚度方向上钢中全氧含量的变化。从图4可以看出,铸坯全氧含量在0.0064%~0.0084%之间,2-666-2铸坯在1/4厚度处全氧含量为0.015%,比同部位的其他铸坯的全氧值高很多,这说明在连铸过程中1/4厚度处有夹杂物聚集现象。

4.3.2 铸坯显微夹杂物的变化

图5给出了铸坯厚度方向上显微夹杂物的含量变化。由图5可知,2-665-1号铸坯的平均显微夹杂物数量为26.2个/ mm^2 ,在内弧侧距中心40mm和20mm处的显微夹杂物数量分别为36.7个/ mm^2 和33.9个/ mm^2 。2-669-1号铸坯的平均显微夹杂物数量为24.5个/ mm^2 ,在内弧侧距中心40mm和20mm处的显微夹杂物数量分别为33.8个/ mm^2 和23.6个/ mm^2 。铸坯内弧侧距中心40~20mm处的显微夹杂物数量明显高于铸坯的其他部位,该位置恰好为1/4弧处,这与铸坯厚度方向上T[O]的变化规律相似,说明连铸过程中,夹杂物上浮到1/4弧附近区域时,由于铸坯凝固而在此聚集,从而使得1/4弧处区域的夹杂物含量偏高。

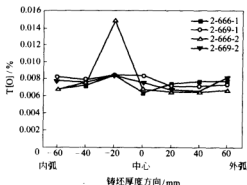


图4 铸坯厚度方向 T[O] 的变化

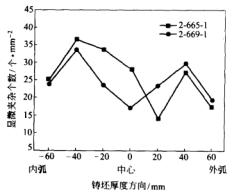


图5 铸坯厚度方向显微夹杂物的变化

4.3.3 铸坯中典型非金属夹杂物的组成

铸坯中典型显微夹杂物组成如表2所示,大型夹杂物组成如表3所示。铸坯中的显微

夹杂物主要是硅铝酸盐、硅锰酸盐、硫化物等。铸坯中大型夹杂物主要是钡铝酸盐、钙铝酸盐、硅铝酸盐、硅锰酸盐、硫化物等,在大型夹杂物中发现有 K_2O ,说明在浇铸过程中有结晶器保护渣卷入,大型夹杂是脱氧产物 SiO_2 和 Al_2O_3 在上浮过程相互碰撞并和卷入钢液的渣子、耐材的侵蚀物等吸附聚集而形成的复合夹杂。

表 2 连铸坯中典型显微夹杂物组成

夹杂类型	显微夹杂物成分
硅铝酸盐、硅锰酸盐	SiO_2 : 57.3%, Al_2O_3 : 15.4%, MnO : 16.8%, CaO : 10.5%
硅铝酸盐、钙铝酸盐	SiO_2 : 45.8%, Al_2O_3 : 30.8%, MnO : 5.1%, CaO : 18.3%
硅铝酸盐、钙铝酸盐	SiO_2 : 44.4%, Al_2O_3 : 27.0%, FeO : 9.1%, MnO : 6.3%, CaO : 13.2%
硫化锰	MnS : 81.8%, FeS : 3.9%, FeO : 14.3%

表 3 连铸坯中大型夹杂物组成

夹杂类型	大样电解夹杂物成分
钡铝酸盐、钙铝酸盐	BaO : 61.6%, Al_2O_3 : 10.8%, SiO_2 : 1.3%, CaO : 18.2%, FeO : 8%, S : 0.1%
硅铝酸盐、硅锰酸盐、硫化物	SiO_2 : 25.7%, Al_2O_3 : 10.5%, MnO : 16%, MnS : 47.8%
硅铝酸盐、钙铝酸盐	SiO_2 : 39.5%, Al_2O_3 : 16.7%, CaO : 17.5%, BaO : 5.0%, MnO : 12.8%, FeO : 8.2%
夹渣	SiO_2 : 44.8%, MnO : 25.3%, CaO : 14.8%, Al_2O_3 : 8.9%, K_2O : 6.1%

铸坯中显微夹杂物主要是 SiO_2 - MnO - Al_2O_3 - CaO 四元体系和 MnS 长条状夹杂物,各组元的含量不同。由于采用硅、锰复合脱氧,顶渣中的 CaO 和 Al_2O_3 进入钢液,与脱氧产物相碰撞、聚合成不同成分的夹杂物。其中, SiO_2 40%~60%, MnO 5%~20%, Al_2O_3 10%~30%,另外还有少量的 MgO ,有时与硫化物共生。大颗粒夹杂物主要是硅铝酸盐、钡铝酸盐及不规则的夹渣。对于硅铝酸盐,其成分为 SiO_2 20%~50%, Al_2O_3 10%~20%,还有少量的 FeO 。

铸坯中典型的显微夹杂物和大颗粒夹杂物在三元相图的分布如图 6 所示。钢中的夹杂

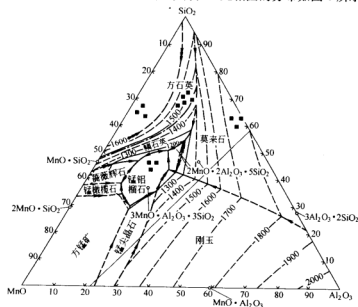


图 6 夹杂物的成分分布

物大都集中在上三角区域内,阴影区的较少。用硅—锰脱氧时,最易产生的脱氧夹杂物是锰铝榴石 $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, 锰铝榴石是可变形的, 具有较低的黏度、熔点和良好的上浮性。当锰铝榴石夹杂物中 Al_2O_3 超过 25% 时, Al_2O_3 将析出; 若 Al_2O_3 含量低于 10%, SiO_2 将析出。两者均为品质不变形相。如何把钢中的夹杂物称分控制在图 6 的锰铝榴石内, 是 45 钢中夹杂物工程变性处理的一个难题。在该区内, 夹杂物熔点低 (1400°C), 黏度低、球形容易上浮; 热轧时夹杂物可塑性好 ($800\sim 1300^\circ\text{C}$); 锰铝榴石夹杂物中 Al_2O_3 的含量在接近 10%~25% 之间, 变形性最好; 无单独 SiO_2 、 Al_2O_3 的析出, 钢水可浇性好, 脱氧良好。锰铝榴石区范围的夹杂物是我们最想得到的夹杂物类型^[4]。

5 结论

通过对抗钢转炉厂现行生产工艺条件下, 所取试样进行分析和检测, 可以得到以下结论:

(1) 45 钢铸坯表面有不同程度角部纵裂纹和表面针孔; 铸坯表面振痕较深, 伴有横裂纹。

(2) 45 钢铸坯在中心部位没有发生溶质元素偏析现象, 中心疏松、缩孔、中间裂纹、中心裂纹、夹杂物均在评级所允许的范围。

(3) 45 钢铸坯洁净 $\text{T}[\text{O}]$ 为 0.0079%, 与先进钢厂相比较, 钢的纯净度还需要进一步提高。

(4) 45 钢铸坯中显微夹杂物平均含量为 25.3 个/ mm^2 , 主要为硅铝酸盐、硅锰酸盐和硫化物等。大样电解大颗粒夹杂物, 主要为脱氧产物组成的复合夹杂物和包衬的侵蚀物、结晶器的卷渣。尽量减少钢中的大颗粒夹杂物, 是提高钢水纯净度的有力措施。

参考文献

- 1 樊晨, 刘中柱, 蔡开科. BOF—LF—CC 工艺生产 45 号钢连铸坯夹杂物的研究[J]. 钢铁, 2003, (3): 18~19
- 2 蔡开科, 程士富. 连续铸钢原理与工艺[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999: 302~304
- 3 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 216
- 4 顾克井. 微合金高碳硬线钢质量研究[D]. [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2004

连铸异形坯清洁度研究

张 军 陈高兴 刘建华 包燕平
(北京科技大学)

杜松林 孙 维 黄社青 汤寅波
(马鞍山钢铁股份有限公司)

摘 要:针对马钢 55C 连铸异形坯出现的质量问题,进行重点取样,采用金相显微镜、大样电解和常规化学分析等方法,分别从夹杂物的数量、形状、成分、分布和大小以及试样中总氧量和氮含量等方面进行观察、分析和评价,得出 55C 异形坯清洁度水平,为进一步提高铸坯质量提供了理论依据。

关键词:异形坯 显微夹杂 大型夹杂 清洁度

INVESTIGATION ON THE CLEANLINESS OF 55C BEAM BLANK IN MASTEEL

Zhang Jun Chen Gaoxing Liu Jianhua Bao Yanping
(University of Science and Technology Beijing)

Du Songlin Sun Wei Huang Sheqing Tang Yinbo
(Ma Steel)

Abstract: This paper aims at the quality problems appear in the 55C beam blanks produced in Masteel, by purposive sampling and various techniques such as metallographic examination, electrolysis, conventional chemical analysis, the inclusions in aspects of number, sharp, component, size and distribution are observed, analyzed and evaluated, as well as T[O] and T[N], so we find out the cleanliness level of 55C beam blanks, which is to be theoretical accordance for further improvement of its quality.

Keywords: beam blank micro inclusion macro inclusion cleanliness

1 引言

1998 年 6 月,我国第一台异形坯连铸机从瑞士 Concast 公司引进,在马钢第三炼钢厂建成投产。异形坯作为轧制 H 型钢的原料,虽然具有工序简单、成材率高、质量好、轧制成本低等诸多优点,但由于异形坯断面几何形状复杂,工艺仍需进一步改善,以便进一步减少铸坯的裂纹、夹杂、偏析等缺陷来提高铸坯质量^[1]。

初步实验发现铸坯中夹杂物数量非常显著,为了进一步摸清 55C 异形坯的清洁度水平,本实验针对典型部位取样观察,全面分析其中夹杂物情况,为改进生产工艺和改善铸坯质量提供理论参考。

2 实验方法

试样为马钢公司生产的 55C 无明显缺陷的异形连铸坯横断面试样。在铸坯不同位置截取代表性金相试样,采用扫描电镜对试样中夹杂物进行分析。在铸坯不同位置截取代表性试样进行研究,试样选取位置如图 1 所示,其中试样编号为 0~30。

本实验采用 200~1200 号 SiC 砂纸磨样,并且用 2.5~1.5 号 SiC 抛光膏进行抛光。采用扫描电镜和电子探针大型夹杂物和显微夹杂物的成分和形貌进行分析;并在金相显微镜下对试样中夹杂物的种类、数量、形态、尺寸分布等进行统计分析。大样电解分析钢中大型氧化物夹杂;取翼缘中心(0)、翼缘端部(8)、腹板边缘(18)和中心(20)位置四个小样进行氧氮分析。

3 实验结果及分析

3.1 金相实验结果与分析

金相显微镜下对试样中夹杂物的种类、数量、形态、尺寸分布等进行统计分析。统计分析时,每个试样统计 200 个视场,在每个视场中将夹杂物按形状(球形、三角形、方形、长条形)和大小($0 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 、 $2.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 、 $> 20 \mu\text{m}$)不同进行分类统计,显微夹杂物的数量,采用下面公式计算:

$$I = (\sum d_i n_i) / (\pi B D^2 N / 4)$$

式中 I ——单位面积上当量直径为 B 的夹杂物的个数,个/ mm^2 ;

d_i ——不同级别夹杂物的平均直径;对 $0 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 、 $2.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 、 $> 20 \mu\text{m}$ 不同尺寸范围的夹杂物 d_i 分别取 $1.25 \mu\text{m}$ 、 $3.75 \mu\text{m}$ 、 $7.5 \mu\text{m}$ 、 $15 \mu\text{m}$ 、 $30 \mu\text{m}$;

n_i ——不同级别夹杂物的个数;

B ——夹杂物的当量直径,取 $7.5 \mu\text{m}$;

D ——显微镜的视场直径,倍数为 640 时,取 $300 \mu\text{m}$;

N ——试样观察的视场数,本实验为 200 个。

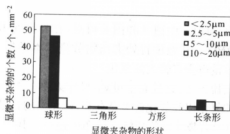


图 2 异形坯中各形状和尺寸的显微夹杂物个数

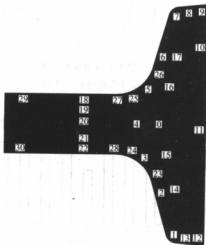


图 1 取样位置及标号

异形坯中各形状和尺寸的显微夹杂物个数如图 2 所示。在实验过程中发现,55C 异形坯的显微夹杂物数量非常显著。其中,尺寸在 $2.5 \mu\text{m}$ 以下的最多, $2.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 之间的夹杂物数量要低一些, $2.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 之间的夹杂物数量次之, $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 之间的夹杂物数量最少。

从统计结果可以看出,试样中球形夹杂物的分布最为普遍,与其他几类夹杂物的数量差

别非常悬殊,占总夹杂物数量的 86.9%,其中主要是硅酸盐和硫化物夹杂,并且较小尺寸的球形夹杂多为硫化物;其次是长条形夹杂,尤其是 $2.5\sim 5\mu\text{m}$ 和 $5\sim 10\mu\text{m}$ 范围的夹杂物数量很多,主要是硅酸盐及复合夹杂物,也有一些是氧化铝夹杂;三角形夹杂物有一定数量,主要是氧化铝夹杂,有少量是硅酸盐夹杂物;方形夹杂物极少,大多为氧化铝夹杂物,也有一些是硅酸盐夹杂物。

由以上实验及计算结果可得异形坯中夹杂物的大致分布如图 3~图 6 所示。图 3 表明,腹板两侧夹杂物数量明显高于腹板中间位置,而且夹杂物数量由边缘到中间逐渐减少。

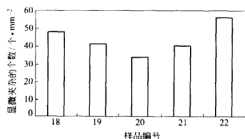


图 3 靠近翼缘处腹板中夹杂物数量在两弧间的变化对比

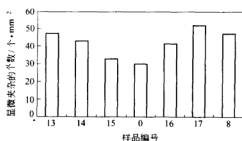


图 4 翼缘端部—翼缘中心—翼缘另一端夹杂物分布

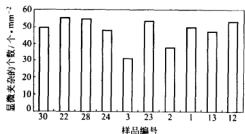


图 5 由腹板到翼缘端部异形坯周边夹杂物对比(1)

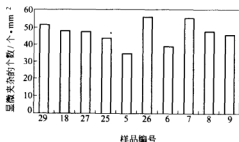


图 6 由腹板到翼缘端部异形坯周边夹杂物对比(2)

夹杂物在翼缘上的分布也是不均匀的(见图 4)。由翼缘中心至两端,显微夹杂的分布基本与腹板中分布相同,即翼缘两侧夹杂物数量明显高于翼缘中间位置,且夹杂物的数量由边缘到中间逐渐减少。

在异形坯的内弧侧和外弧侧,夹杂的分布也不均匀。由图 5 和图 6 可见,在异形坯 R 角处(即 3、5)和翼缘内侧中部(2、6),夹杂物数量较小,其他位置处夹杂物数量基本类似。由此可知,夹杂物在铸坯中弧度变化较大的部位数量也会有较大的变化。

经扫描电镜观察,试样中的显微夹杂物以硅酸盐为主,数量非常可观,尺寸集中在 $40\sim 50\mu\text{m}$,很少量的能够接近 $100\mu\text{m}$;有一定数量的纯氧化铝和氧化硅夹杂存在;硫化物的含量相对较小,尺寸小于 $10\mu\text{m}$ 的微小球状硫化物具有沿着裂纹两侧成链状分布的规律。其中,部分典型硅酸盐夹杂物如图 7 所示。

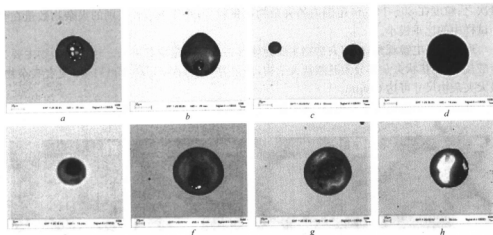


图 7 55C 异形坯中典型显微夹杂物

图 7 中典型夹杂物组成如表 1 所示。这些硅酸盐夹杂物中有钙、镁、锰、铁等元素存在，这种成分复杂的硅酸盐又与 Al_2O_3 形成复合夹杂物。这类夹杂物应该这是由于脱氧产物与炉渣反应以及钢流与大气接触生成二次氧化的产物、来源于中包的卷渣带入到结晶器内等种种复杂原因造成的^[2,3]。

表 1 图 7 中典型夹杂物的组成 (%)

图 7	Al_2O_3	SiO_2	S	CaO	MgO	MnO	FeO	TiO_2
a	13.54	43.63	1.47	14.08	8.17	17.04	1.01	1.06
b	8.61	45.95	0.95	16.76	13.87	12.52	0	1.35
c	13.78	46.84	0	12.54	5.88	19.67	0	1.31
d	14.85	48.90	0.99	4.50	0	29.24	0	1.52
e	8.30	29.38	11.37	2.01	0	47.13	0	1.80
f	6.82	47.28	1.26	1.28	0	35.19	5.19	2.98
g	3.64	44.77	1.40	0.52	0	36.46	11.66	1.55
h	0	61.25	0	0	0	38.75	0	0

3.2 大样电解实验

大样电解结果如表 2 所示。

表 2 55C 异形坯中大型氧化物夹杂分析结果报告

样品编号	电解样重 /kg	夹杂物总量 /mg	夹杂物 粒 径 分 级							
			<80 μm		80~140 μm		140~300 μm		>300 μm	
			mg	%	mg	%	mg	%	mg	%
1	2	34.8	0.1	0.03	3.8	10.92	22.1	63.51	8.8	25.29
2	1.87	17.4	0.2	1.15	2.5	14.37	10.8	62.07	3.9	22.41

由上述结果可见，粒度为 140~300 μm 的夹杂物含量最高；大于 300 μm 大型夹杂物数

量次之;粒度在 $80\sim 140\mu\text{m}$ 范围内的夹杂物数量较少;小于 $80\mu\text{m}$ 级别的夹杂物数量在整个试样中的比重极小。

通过扫描电镜观察,电解夹杂物主要为球形夹杂和少量块状夹杂。球形夹杂物主要为硅酸盐夹杂,块状夹杂部分为硅酸盐夹杂物,部分为 SiO_2 、 Al_2O_3 和 MgO-CaO 复合夹杂物,最大夹杂物尺寸可达 $600\mu\text{m}$ 。

硅酸盐夹杂物仍为主要类型,其中部分典型大型夹杂物如图 8 所示。

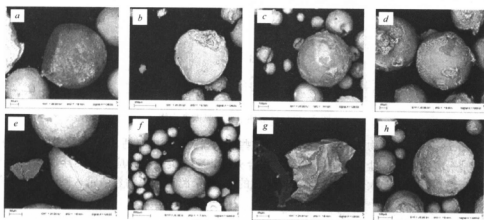


图 8 55C 异形坯中典型大型夹杂物

图 8 中典型大型夹杂物组成如表 3 所示。大型夹杂物中有少量发现含有镁、钙,而在显微夹杂中却很普遍,有可能是二次氧化的产物、中包的卷渣之后的大型夹杂被破解成为小型夹杂物;含有钾、钠的大型夹杂也极少,说明结晶器保护渣卷入现象并不严重^[2,3]。

表 3 图 8 中典型显微夹杂物的组成(%)

图 8	SiO_2	Al_2O_3	MnO	FeO	S	TiO_2
a	74.45	1.06	18.24	6.26	0	0
b	35.33	1.30	39.06	18.65	4.53	1.0
c	14.00	25.30	23.00	37.34	0	0.56
d	5.88	16.47	23.90	49.15	3.80	1.0
e	25.20	0	74.80	0	0	0
f	28.90	0	51.57	19.60	0	0
g	20.60	1.50	76.00	0	0	2.00
h	3.00	1.20	30.00	42.97	22.42	0

3.3 氧、氮分析

表 4 为铸坯中取翼缘中心(0)、翼缘端部(8)、腹板边缘(18)和中心(20)区域氧、氮含量的分析结果;55C 铸坯的平均氧含量为 0.00898%,平均氮含量为 0.0135%。

表4 55C 异形坯中不同区域氧、氮含量的分析结果(%)

样品编号	O	N	样品编号	O	N
0	0.012	0.012	18	0.0077	0.014
8	0.0072	0.014	20	0.0090	0.014

55C 钢中氮含量较高,这与其合金化过程中加入 VN 有关。这种方式引入的氮对浇铸性能和轧制性能的影响有待进一步研究。

结合近年来对国内钢厂连铸坯清洁度的研究结果,以总氧量、显微夹杂的数量和大型夹杂数量作为衡量标准,可以认为三炼钢厂连铸坯在现有的设备条件下,55C 钢已具有一定清洁度水平,但与先进水平差距较大,尤其在大型夹杂物数量控制方面,需要进行改进。

4 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 55C 异形坯中显微夹杂物的数量为 44.89 个/mm²,球形夹杂物最多,占总数的 86.9%,尺寸分布主要在 2.5μm 以下和 2.5~5μm;以硅酸盐夹杂物为主,并发现有一定数量的夹杂物含有镁、钙,另外存在少量大尺寸氧化铝夹杂物和二氧化硅夹杂物以及成链状分布的微小硫化锰夹杂物。

(2) 55C 中大型夹杂物含量较高,以硅酸盐夹杂物为主,并且锰含量有时较高,但很少发现镁、钙和钾、钠元素的存在,同样发现有纯的氧化铝和氧化硅夹杂物,夹杂物尺寸在 150~600μm 之间。

(3) 55C 典型试样中平均 T[O]为 0.00898%,T[N]为 0.0135%。与先进水平相比,55C 异形坯清洁度水平还有一定差距,因此需进一步减少钢中的大型夹杂物。

参考文献

- 1 郭勇,鲁怀敏,汪开中. 近终形连铸异形坯的质量问题及对策. 钢铁,2001,36(6): 21
- 2 李为镠. 钢中非金属夹杂物. 北京: 冶金工业出版社,1980: 60
- 3 董耀仁,刘新华. 钢中大型非金属夹杂物. 北京: 冶金工业出版社,1991: 81

晶粒度与洁净度关系的数学模型研究[●]

黄 诚 毛璟红 宋 波 王福明

(北京大学)

赵 沛

(钢铁研究总院)

摘 要:分析了金属凝固过程中非均质形核面积的变化规律,探讨了过冷度与凝固时间的关系,推导了晶粒度随着洁净度变化的数学模型。证明随着熔体洁净度增大,单位体积中的晶粒数将先增加,然后减少。利用电解纯铁进行凝固实验,得到的实验结果与模型一致。

关键词:晶粒度 洁净度 数学模型

MATHEMATICAL MODEL ON RELATIONSHIP BETWEEN GRAIN NUMBER AND CLEANNESS

Huang Cheng Mao Jinghong Song Bo Wang Fuming

(University of Science and Technology Beijing)

Zhao Pei

(Central Iron and Steel Research Institute)

Abstract: The heterogeneous nucleation area changing during the solidification of liquid metal was analyzed, the relationship between undercooling and solidification time was discussed, and a mathematical model on relationship between grain number and cleanness was developed. The results showed that with the increase of cleanness of the melt, the number of grain per unit volume increased at first, and then decreased. The solidification experiment was carried out with electrolyte iron, and the experiment result was agreement with that of the model.

Keywords: grain number cleanness mathematical model

1 引言

根据经典形核理论,金属非均质形核以形核剂表面为核心进行形核,形核剂增加有利于非均质形核的进行,能够增加晶粒总数,而形核面积减小不利于非均质形核的发生。但在高洁净钢的洁净度与晶粒度的试验研究中^[1,2],却发现随着洁净度的提高,即形核面积减小,相同冷却速度下得到的晶粒度增加,晶粒细化。本文的目的是建立非均质形核过程中晶粒度与洁净度关系的数学模型,对晶粒度与洁净度的关系进行阐述,并利用实验数据进行验证。

● 国家“973”项目“高洁净钢的凝固细化及均质化”专题(No. J1998061511-2)。

2 凝固时间与过冷度的关系

凝固实验研究,结果表明^[3,4]纯金属和合金在过冷条件下冷却时,凝固时间与过冷度基本上呈线性关系,文献[3]的结果如图1所示。

3 形核面积

当熔体中含有的形核剂数量不相同,形核剂的表面积也不相同。金属熔体中的夹杂物即为金属非均质形核的形核剂,精炼后金属熔体中的夹杂物含量降低,其数量和总表面积都减少。

假设条件如下:

(1) 设熔体1中含有单一形核剂,单位体积中形核剂的初始数量为 N_1 ,初始总表面积为 S_1 ;熔体1的洁净度提高后得到熔体2,对应的形核剂数量为 N_2 ,初始总表面积为 S_2 。熔体2中形核剂平均半径等于熔体1中形核剂的平均半径。形核剂的数量越多,则初始形核面积越大。

(2) 熔体1和熔体2中,晶粒开始在形核剂表面形成并长大,随后钢液在形核剂表面和初生晶粒上继续形核并长大,可以将形成的晶粒与形核剂一起看做晶粒球,晶粒球的表面积随着凝固时间而增加,各晶粒球的表面在凝固完毕以前各自独立生长。假定各晶粒球的表面在凝固完毕前的一瞬间同时生长在一起,形核面积突然降低为零。熔体1凝固完毕前瞬间总表面积为 S_1' ,熔体2凝固完毕前瞬间总表面积为 S_2' ;熔体1和熔体2中所有(或者相同百分比例)的形核剂参加形核。

文献[5]根据上述假设条件,推导了下面公式:

$$\frac{S_1'}{S_2'} = x^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

其中:

$$x = \frac{N_1}{N_2} = \frac{S_1}{S_2}$$

从式(1)可以得到,当熔体1和熔体2中的形核剂具有相同平均半径时,熔体1和熔体2中凝固完毕前形核表面积之比为 $x^{\frac{1}{3}}$ 。如果熔体1中形核剂平均半径大于熔体2中形核剂平均半径,则式(1)中凝固完毕前形核表面积之比将大于 $x^{\frac{1}{3}}$ 。

4 模型推导

金属熔体非均质形核的形核速率($\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)可以用下式表示:

$$I_{\text{he}} = I_0 \exp \left[-\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v k T} f(\theta) \right] \exp \left(-\frac{Q}{k T} \right) \quad (2)$$

其中:

$$f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 / 4$$

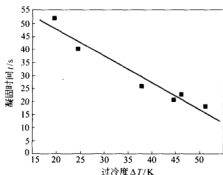


图1 凝固时间与过冷度的关系

式中 I_0 ——形核率系数, $I_0 = 10^{31} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$;
 ΔG_v ——单位体积的热力学驱动力, J/m^3 ;
 k ——玻耳兹曼常数, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$;
 Q ——扩散激活能, J ;
 θ ——非均质核润湿角;
 σ ——界面张力, J/m^2 。

在凝固过程中形成的总晶粒数可表示为:

$$n = \int I_{\text{nc}} S(t) dt \quad (3)$$

式中 I_{nc} ——非均质形核的形核率, $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$;
 $S(t)$ ——总形核面积随时间变化的函数, m^2 ;
 t ——凝固时间, s 。

将式(2)代入到式(3)中得到:

$$n = I_0 \int \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2 k T} f(\theta)\right] \exp\left(-\frac{Q}{k T}\right) S(t) dt \quad (4)$$

设熔体 1 凝固后形成的总晶粒数为 n_1 , 熔体 2 凝固后形成的总晶粒数为 n_2 , 则:

$$y = \frac{n_1}{n_2} = \frac{\int \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_{v1}^2 k T_1} f(\theta)\right] \exp\left(-\frac{Q}{k T_1}\right) S_1(t) dt}{\int \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_{v2}^2 k T_2} f(\theta)\right] \exp\left(-\frac{Q}{k T_2}\right) S_2(t) dt} \quad (5)$$

一般金属熔体非均质形核从凝固开始到凝固结束的温度范围较窄, 可以用开始凝固温度所计算的形核率来表示凝固过程中的平均形核率, 这样式(5)变为:

$$y = \frac{\exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_{v1}^2 k T_1} f(\theta)\right] \exp\left(-\frac{Q}{k T_1}\right) \int S_1(t) dt}{\exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_{v2}^2 k T_2} f(\theta)\right] \exp\left(-\frac{Q}{k T_2}\right) \int S_2(t) dt} \quad (6)$$

式中 T_1, T_2 ——分别为熔体 1 和 2 的开始凝固温度。

可以证明^[3]:

$$\frac{S_1 t_1}{S_2 t_2} \geq \frac{\int S_1(t) dt}{\int S_2(t) dt} \quad (7)$$

式中 t_1, t_2 ——分别为熔体 1 和 2 的凝固时间。

令:

$$y' = \frac{t_1 \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_{v1}^2 k T_1} f(\theta)\right] \exp\left(-\frac{Q}{k T_1}\right) S_1}{t_2 \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_{v2}^2 k T_2} f(\theta)\right] \exp\left(-\frac{Q}{k T_2}\right) S_2} \quad (8)$$

那么可以得到:

$$y \leq y' \quad (9)$$

式(8)可简化得到:

$$y' = \frac{S_1 t_1}{S_2 t_2} \exp\left[\frac{16\pi\sigma^3 f(\theta) (\Delta G_{v1}^2 T_1 - \Delta G_{v2}^2 T_2)}{3\Delta G_{v1}^2 \Delta G_{v2}^2 k T_1 T_2} + \frac{Q(T_1 - T_2)}{k T_1 T_2}\right] \quad (10)$$

$$\Delta G_v = \Delta G_m \frac{\rho}{m} \quad (11)$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m \frac{\Delta T}{T_m} \quad (12)^{[8]}$$

式中 m ——熔体摩尔质量, kg/mol;

ρ ——熔体密度, kg/m³;

ΔH_m ——结晶潜热, J/mol;

T_m ——熔点温度, K;

ΔT ——过冷度, K。

将式(11)和式(12)代入式(10)得到:

$$y' = \frac{S_1}{S_2} \frac{t_1}{t_2} \exp \left[\frac{16\pi\sigma^3 f(\theta) T_m^2 m^2 (\Delta T_1^3 T_1 - \Delta T_2^3 T_2)}{3\Delta H_m k \Delta T_1 \Delta T_2^2 \rho^2 T_1 T_2} + \frac{Q(T_1 - T_2)}{k T_1 T_2} \right] \quad (13)$$

令:

$$\frac{16\pi\sigma^3 f(\theta) T_m^2 m^2 (\Delta T_1^3 T_1 - \Delta T_2^3 T_2)}{3\Delta H_m k \Delta T_1 \Delta T_2^2 \rho^2 T_1 T_2} + \frac{Q(T_1 - T_2)}{k T_1 T_2} = \lambda \quad (14)$$

$$\frac{S_1}{S_2} = x \quad (15)$$

$$\frac{t_1}{t_2} = \tau \quad (16)$$

则式(13)简化为:

$$y' = x \tau \exp(\lambda) \quad (17)$$

前面已经得到 t 随着 ΔT 的增加而线性减小, 而 ΔT 随着形核剂含量(形核面积)的减少而线性增加^[1,2], 所以 t 随着形核面积的降低而线性减少, 那么 τ 就随着形核面积的降低而线性增加。为避免回归分析中可能带来的误差, 可以用 k 次多项式将 τ 表示为 x 的函数:

$$\tau = a_1 x^k + a_2 k^{k-1} + \dots + a_k x + C_1 \quad (k > 1) \quad (18)$$

λ 可以表示为 x 的函数:

$$\lambda = f(x) \quad (19)$$

式(17)可以写做通式:

$$y' = x(a_1 x^k + a_2 x^{k-1} + \dots + a_k x + C_1) \exp(f(x)) \quad (20)$$

式(20)就是不同洁净度条件下, 金属熔体单位体积中晶粒数比值与初始形核面积比值的数学模型。

形核面积、冷却速度、过冷度和凝固时间对形核速率都有影响, 当单位体积中的初始形核面积和冷却速度确定时, 过冷度和凝固时间也就确定了。即这四个参量中, 只有两个独立变量。式(20)中的凝固时间比值 τ 以及 λ 都是在冷却速度不变的情况下得到的, 因此, 式(20)中虽然只包含了一个变量 x , 但是它表示的是某个冷却速度的情况下, x 不断增加时的函数式。式(20)中的独立变量仍然为两个, 即冷却速度和 x 。式(20)表示的是一组表达式, 每个具体表达式, 都表示了某个冷却速度下, 形核面积(S_2)从某个给定的初始形核面积(S_1)开始逐渐减小时, 初始形核面积(S_1)下形成的晶粒数与形核面积减少后(S_2)形成的晶粒数比值的变化规律。

式(20)的函数曲线如图2所示。可以看到, 在 $x \geq 0$ 的范围内, 随着 x 的增大, 函数值

y' 先增加然后减少,最后 y' 随着 x 的增大而无限增大。但是在式(20)中, x 的取值范围显然应当是 $x \geq 1$,可以证明^[5],初始过冷度较小时该函数在点(1,1)的斜率为负值。因此,式(20)有意义的函数曲线如图3所示。

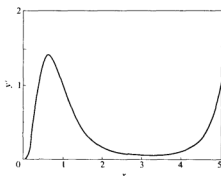


图2 式(21)的曲线图

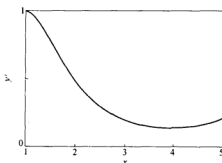


图3 形核剂含量比值与总晶粒数比值的关系

图3显示了 x 与 y' 关系,当初始形核剂含量大,初始过冷度 ΔT_1 较小时,随着 x 增加, y' 先减小然后逐渐增加。当 x 逐渐增加, y' 逐渐减小时,由于 $y \leq y'$,所以 y 也应当减小;当 x 进一步增大, y' 逐渐增加的时候, y 也逐渐增加的,因为这时式(6)中的指数项比值和积分项比值都随 x 增加而增加,所以其乘积也应当增加。

熔体中形核剂表面积减小, x 增大, y 降低,也就是单位体积中的晶粒数增加,这就意味着形核剂表面积大的金属熔体中最终得到的晶粒数比形核剂表面积小的金属熔体中最终得到的晶粒数少,即洁净度增加,单位体积中的晶粒数目增加,晶粒细化。

但是,当单位体积中形核剂表面积继续减小, x 继续增大时,无量纲因子 λ 从减小变为增大, y 会逐渐增加,单位体积中的晶粒数反而逐渐减少。这是由于形核剂表面积(数量)很小,洁净度过大时,过冷度剧烈下降,使金属熔体原子的扩散变得困难,反而使形核率下降,从而造成总晶粒数下降。

假设形核剂含量与形核剂的表面积成正比,利用文献^[3]中的数据分别计算铁液非均质形核形核率比值和形核剂含量(氧含量)比值并作图,结果如图4所示。由于该实验过冷度范围较小,所以得到了模型中 y 值随着 x 的增加而降低的这段曲线。模型与实验结果相符。

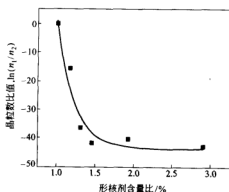


图4 形核剂含量比值总晶粒数比值的关系

5 结论

推导了金属熔体非均质形核晶粒度随着洁净度变化的数学模型,证明当熔体初始形核剂含量较大时,随着形核剂含量的降低,熔体洁净度增大,凝固过程单位体积中形成的总晶粒数增加,但是随着形核剂含量的进一步降低,单位体积中总的晶粒数将逐渐减少。

参考文献

- 1 宋波,翟启杰,赵沛,等. 钢液洁净度对过冷度的影响. 钢铁, 2002, 37(10): 16~20
- 2 关月,宋波,赵沛,等. 低碳钢纯净度、过冷度与晶粒度的关系. 金属学报, 2003, 39(3): 283~286
- 3 黄诚,宋波,赵沛,等. 铁液非均质形核的热力学研究. 北京科技大学学报, 2003, 25(2): 127~130
- 4 李金富,杨根仓,周尧和. 深过冷 Ni-50%Cu 合金的晶粒细化. 金属学报, 1998, 34(2): 114~118
- 5 黄诚. Fe-C 熔体凝固过程中非均质形核基础研究:[博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2004
- 6 Turnbull D. Formation of crystal nuclei in liquid metals. J. Appl. Phys., 1950, 21: 1022~1028

FLUID FLOW, HEAT TRANSFER AND PARTICLE MOTION IN THE MOLTEN STEEL DURING STEEL REFINING AND CASTING PROCESSES

Zhang Lifeng Brian G. Thomas

(Department of Mechanical and Industrial Engineering,
University of Illinois at Urbana-Champaign, USA)

Abstract: The fluid flow, heat transfer and the motion of particles (bubbles and solid inclusions) in the molten steel of steel refining ladles, continuous casting tundish, continuous casting mold and strand, and steel ingot casting process are investigated. The $k-\epsilon$ two-equation model is used to simulate the turbulence. Multiphase fluid flow is numerically simulated by the Lagrangian-Eulerian approach, Eulerian-Eulerian approach and Volume Of Fluid (VOF) method. The simulation can predict inclusion trajectories, inclusion removal fraction, free surface wave etc., which can be used to optimize the metallurgical operations.

Keywords: fluid flow heat transfer particle motion multiphase models ladle tundish mold continuous casting ingot casting inclusions

1 Introduction

Fluid flow during steelmaking, steel refining and steel casting process is very important to steel quality because it affects the heat transfer, inclusion motion, and solidification process. These phenomena include turbulent flow in the molten steel, the transport of bubbles and inclusions, multi-phase flow phenomena, interactions between the steel and the slag, the effect of heat transfer, the transport of solute elements and segregation. With the high cost of empirical investigation and the increasing power of computer hardware and software, Computational Fluid Dynamics (CFD) is becoming an important tool to understand fluid flow phenomena during the process of the steelmaking and steel casting. This paper extensively investigates the fluid flow related phenomena in steel refining and steel casting process by CFD mathematical simulation.

2 Mathematical Formulations and Boundary Conditions

2.1 Fluid flow and turbulence models

A typical three dimensional fluid flow model solves the following equations at every point in a computational domain for incompressible Newtonian fluids; the continuity equation based on conserving mass (one equation), the Navier Stokes equations based on conserving momentum

(three equations), two additional partial differential equations for the transport of turbulent kinetic energy and its dissipation rate in the k - ϵ two-equation model. The solution yields the pressure and velocity components at every point in the domain.

2.2 Transport of the second phase particles

Two main approaches have been applied to model the behavior of these second phase particles in the molten steel: the simple convective-diffusion approach and full trajectory calculations. In the convection-diffusion approach, particle (inclusion or bubble) motion due to turbulent transport and diffusion is modeled by solving a solute transport equation, except adding a particle terminal rising velocity to the vertical direction. In the full trajectory approach, particle trajectories are calculated by integrating their velocity considering the drag force and the gravitational force. The effects of turbulent fluctuation can be modeled crudely by adding a random velocity fluctuation ($\xi\sqrt{2k/3}$) to the mean fluid phase velocity at each step, where ξ is the random number and k is the turbulent energy.

2.3 Multiphase fluid flow models

The multiphase phenomena in the steelmaking process includes argon injection during steel refining and in continuous casting mold process, the slag entrainment and emulsification at the top of the molten steel, and air/slag/steel interaction during ingot teeming process. There are several models to simulate the multiphase fluid flow. In the approach of Eulerian-Lagrangian two phase model^[1], only one velocity field of the liquid is solved, but the liquid volume fraction is calculated from the particle gas volume fraction, which is solved using the particle trajectory equation. In the approach of Eulerian-Eulwrian two phase model, velocity fields of each phase are solved, the total volume fraction of all phases is unit^[2]. In the VOF Method^[3], it tracks a free surface moving through the computational grid by simultaneously solving the volume of fluid per unit volume.

2.4 Heat transfer related phenomena

Fluid flow models can be extended to predict the dissipation of superheat and temperature evolution by solving an additional equation for heat transport. The conversation equation of the thermal energy has been coupled to the flow equations, incorporating Boussinesque's term ($\rho g \beta \Delta T$) into the vertical direction momentum balance equation, where ρ is the density of the molten steel, g is the gravitational acceleration, β is the thermal expansion coefficient, and ΔT is the temperature difference.

2.5 Boundary conditions

For the simulation of fluid flow, velocity inlet condition is used at the inlet, and pressure outlet condition is used at the outlets. Special "wall functions" at walls are used in order to achieve reasonable accuracy on a coarse grid^[4]. The particles are assumed to

escape at the top surface and the outlet, and be reflected at other walls.

3 Results and Discussion

3.1 Fluid flow, heat transfer and particle motion in steel ladles

Lagrangian-Lagrangian method is used to simulate the two phase fluid flow in a argon-stirred steel ladle. The recirculating path length of inclusions in the ladle is more than 10 times than the ladle height before touching the top surface, argon bubbles, however, move nearly the same ladle height (Figure 1). Inclusions will be more easily removed if attached on the bubble surface. The effect of natural convection on the fluid flow in a standing steel ladle is simulated. After 3600s, the temperature stratification is well established, and the molten steel flows downward near the side wall and flows upwards at the ladle axis (Figure 2).

Calculated gas column shape (0.001
isoline of the gas volume fraction)

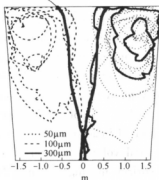


Figure 1 Particle trajectories
in an argon-stirred ladle

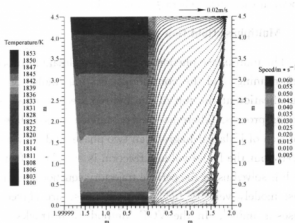


Figure 2 Temperature and velocity at 3600s
in a standing steel ladle

3.2 Fluid flow and inclusion motion in the continuous casting tundish

In the tundish, the thermal buoyancy generates an upwards flow pattern especially at the outlet zone, and has little effect on the fluid flow in the inlet zone (Figure 3). The temperature difference between the inlet and outlet is 3-4 K (Figure 3). The temperature near the stopper rod and the short wall are obviously lower than the inlet zone. The flow entering the well at the bottom of the tundish is asymmetrical. Larger inclusions more tend to be removed to the top of the inlet zone (Figure 4) and smaller inclusions are entrapped more uniformly at the whole top of the tundish. More than 68% $>10\mu\text{m}$ inclusions are removed (Figure 5). The thermal buoyancy mainly favors the removal of inclusions smaller than $100\mu\text{m}$ to the top surface of the outlet zone. Using solute transport

like the dye injection in water model and Cu addition in the real steel tundish can not accurately study the motion of the inclusions. Figure 6 shows inclusions positions at different times in a 4-strand tundish, indicating the motion and dispersion of inclusions in the molten steel of tundish.

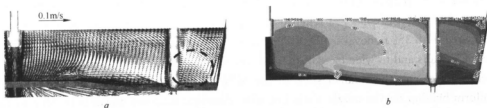


Figure 3 Velocity vectors (a) and temperature distribution (b) at the center-face of the tundish (non-isothermal simulation)

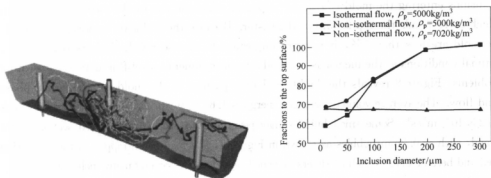


Figure 4 Trajectories of 50 μm inclusions

Figure 5 Inclusions fractions to tundish top slag



Figure 6 Inclusion positions in a 4-strand tundish at 30s (a), 130 (b), and 270s (c) after injected into the molten steel from the inlet

3.3 Fluid flow and inclusion motion in the SEN and the continuous casting mold

Without steps in the SEN, the uneven flow passing the slide gate finally generates a swirl at the bottom and the outports of the nozzle. This swirl is diminished if the SEN with steps (Step SEN) (Figure 7a). Annular steps in the SEN decreases the penetration depth. The Step SEN has 7% removal of $50\mu\text{m}$ inclusions to the top surface of the mold, compared with 3% removal by the SEN without steps. Computed locations of inclusions to the SEN walls and to wide faces of the slab are also shown in Figure 7. Around 4% of the inclusions leaving the tundish stick to the SEN walls (removed by clogging), roughly uniform buildup on the nozzle walls but with increased tendency towards buildup at the bottom due to impact from the flowing jet. This is consistent with observations of nozzle clogging where local reoxidation or chemical interaction were not the cause. In the slab, inclusions accumulate at 12 - 14mm below wide surfaces. The majority of simulated inclusions entering the mold (60%) are captured within 30mm of the surface of the slab, which corresponds the top 2.55m of the caster. Because the inclusion removal fractions in the mold are less than 7%, it is more important to choose nozzle designs that produce optimal conditions at the meniscus to avoid slag entrainment, level fluctuations, and other problems. Figure 8 reveals the double roll flow pattern in the mold for the single phase fluid flow. The average volume turbulent energy is $1.65 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}^2$ and its dissipation rate is $4.22 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}^3$. Some small bubbles may penetrate too deep to the curved section of the strand, such as 0.2mm bubbles as shown in Figure 8, and may be entrapped in the solidifying shell and become defects such as slivers or pencil pipe due to attaching many inclusions.

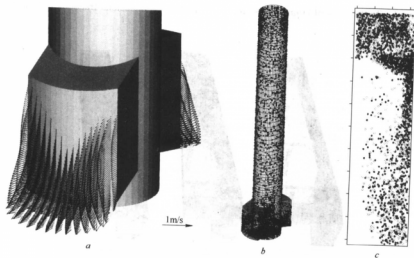


Figure 7 Velocity vectors at the outport of SEN (a), inclusion entrapment positions at SEN walls (b), and inclusion entrapment positions at the half wide face of the CC slab (c)

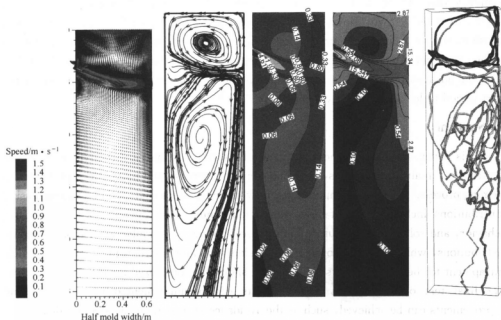


Figure 8 Flow pattern in the CC strand center face with half width (velocity vectors, streamline, turbulent energy ($100k \text{ m}^2/\text{s}^2$) and its dissipation rate ($1000\epsilon \text{ m}^2/\text{s}^3$) respectively) and typical trajectories of 0.2mm bubbles in the mold with half width

3.4 Free surface phenomena in steel refining and casting process

The free surface phenomena in the ladle, CC tundish and mold and ingot mold are investigated with Eulerian-Eulerian two-phase model and VOF model. As shown in Figure 9, there is a spout on the top of the ladle during gas bubbling process. The width and height of this spouts depends on the gas flow rate and ladle geometry. During the bottom

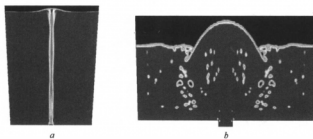


Figure 9 The top surface shape in a ladle during argon-bubbling process (a), and top surface fluctuation and gas entrainment in an ingot during bottom teeming process (b)

teeming process of ingot casting, the jet entering the mold firstly reaches a maximum height, then falls down, flows upwards along the walls, then fall back. During steel uprising, the air is entrained into the bulk, especially around the edge between the bottom of the spout and surrounding air, and many bubbles are generated, as shown in Figure 9. To avoid air absorption, the teeming speed should be smaller than a critical value at the start period to let the molten steel rise flatly.

4 Summary

This paper investigates the fluid flow, heat transfer and inclusion motion in the molten steel in air stirred ladles, continuous casting tundish and mold, and ingot bottom teeming process. Advanced computational flow modeling areas that should make increasing contributions include transient flow simulation, multiphase phenomena, molten slag behavior, and solidification. Future multiphase flow models should consider particle size distributions, which evolve according to collision and agglomeration phenomena. Particle entrapment to the slag and the solidified shell should be considered for inclusion removal. The final test of a model is if the results can be implemented into practice and improvements can be achieved, such as the avoidance of defects in the steel product.

References

- 1 Zhang L, Thomas BG. *Fluid flow and inclusion motion in the continuous casting strand*. In: *Steelmaking National Symposium Mexico, Morelia, Mich, Mexico*, 2003
- 2 Zhang L. *Mathematical simulation of fluid flow in gas-stirred liquid systems*. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2000, 8(4): 463-476
- 3 Hirt CW, Nichols BD. *Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundary*. *J. Comput. Phys.*, 1981, 39(1): 201-225
- 4 Launder BE, Spalding DB. *Numerical computation of turbulent flows*. *Comp. Meth. Applied Mechanics and Engr.*, 1974, 13(3): 269-289

炉渣精炼技术的应用研究

潘 辉^{1,2} 张 婕² 丛玉伟² 张家泉¹ 钟忆生¹

(1 北京科技大学 2 莱钢集团有限公司)

摘 要:研究了炉渣精炼对于钢水洁净度的影响。结果表明,通过合理设计与使用精炼炉渣可以基本消除氧化性顶渣的危害,并能提高钢质、缩短精炼时间。其中,炉渣二元碱度增加对 $T[O]$ 的降低和炉渣硫容量的增加具有明显效果;控制 $(FeO+MnO)$ 含量和适当增加 (Al_2O_3) 含量有利于提高精炼效果。

关键词:精炼渣 改质 精炼效果

STUDY AND APPLICATION OF REFINING TECHNIQUE THROUGH SLAG MODIFICATION

Pan Hui^{1,2} Zhang Jie² Cong Yuwei² Zhang Jiaquan¹ Zhong Yisheng¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Laiwu Iron and Steel Group)

Abstract: Liquid steel refining through slag modification has been investigated in the paper. It is shown that the negative effect of the top oxidizing slag could be eliminated by the application of modified refining slag, with which the purity of steel can be increased and the refining time could be decreased at the same time. A higher two component basicity of slag benefits both the decrease of the total oxygen content in steel and the increase of slag sulfur capacity. To control the content of $(FeO+MnO)$ and increase (Al_2O_3) adequately in slag is beneficial to the improvement of steel refinement.

Keywords: refining slag modification refining effect

1 引言

钢包精炼技术自出现以来,其对熔炼效率与钢水质量的提高一直受到高度的重视^[1,2]。但是,由于转炉炼钢需要制造碱性氧化渣,而钢包精炼需要碱性还原渣,这一矛盾显然增加了转炉出钢和后续精炼过程造还原渣的难度。

出钢过程,若氧化性炉渣从转炉进入钢包将引起合金化过程的合金损失,也会增加对耐火材料的溶解,给钢水造成二次污染。为此,多年来冶金工作者研究了多种挡渣方式以减少转炉下渣量。但是,让氧化性转炉渣 100% 保留在炉内是很困难的。采用多留钢的方式留渣不适合当前常用的溅渣护炉技术应用,同时也不利于提高钢水收得率。据统计,当前国内的转炉下渣量通常在 55~150mm 左右。莱钢转炉下渣量控制效果较好,一般可控制到 70mm 以内。但这部分炉渣会一直进入精炼炉,还会给精炼造还原渣造成一定困难,不仅增加了精炼时间和电耗,同时也成为钢水的污染源。

带入精炼炉的氧化性顶渣流动性好、很难扒除,目前尚没有合适的设备。另一方面,扒渣会影响生产节奏,从时间上实现起来较为困难。为此,如何减轻或消除氧化渣的危害、提

高钢质和缩短精炼时间成为一个受到关注的问题。本研究的实践表明,通过合理设计与使用精炼炉渣可以较好地实现上述目的。

2 精炼炉渣设计与使用工艺

2.1 精炼炉渣设计

精炼炉渣涉及合成渣和炉渣改质剂两方面。炉渣改质剂是对从转炉下来的氧化性顶渣进行改性处理,减弱乃至消除其氧势,使其变得无害,防止对钢水的二次氧化。选取 CaC_2 基,其具有脱氧、脱硫和夹杂物变性处理的作用,同时还可以改善钢水的流动性。其与顶渣的反应产物为 CaO ,能增加炉渣的碱度,且成本比铝低;另一反应产物为 CO_2 气体,有利改进反应的动力学条件,同时使炉渣泡沫化,提高其保温效果,对精炼过程的稳定电弧也有益处。

合成渣的设计同时考虑保温、夹杂物无害化、脱氧、脱硫、固磷、减少钢包渣线侵蚀和稳定电弧等作用。提前加入造渣可缩短精炼时间。

2.2 使用工艺

出钢过程中向钢流加入合成渣(或预先加入包底)→出钢 2/3 后投入炉渣改质剂(或出钢完毕后均匀加在炉渣表面)→LF 钢包精炼。

实践表明,合成渣和改质剂的加入量应综合考虑转炉渣的氧化性、钢包下渣量以及对钢种的洁净度要求。本实验研究合成渣加入量 $5\sim 7\text{ kg/t}$,改质剂加入量 $1.3\sim 2.5\text{ kg/t}$,取得较好效果。

3 精炼效果分析

3.1 炉渣改质效果

通常以 $(\text{FeO}+\text{MnO})$ 含量来反映炉渣的氧化性,氧在渣、钢之间的分配比为 $L_{\text{O}}=K(\gamma_{\text{O}}/\gamma_{\text{FeO}})$ 。由该式可知,氧在渣、钢之间的分配不仅与平衡常数 K 有关,而且与钢水中氧的活度和 (FeO) 的活度密切相关。通常转炉 $(\text{FeO}+\text{MnO})$ 含量在 20% 以上,如此高氧化性炉渣中的氧将会向钢中传递,造成钢水的二次氧化。因此,消除这部分炉渣的氧势对于提高钢质具有重要意义。

如图 1 所示,通过加入本改质剂, $(\text{FeO}+\text{MnO})$ 含量迅速降低,精炼前即可达 3% 以下。

$T[\text{O}]$ 是反映钢水洁净度的主要指标,精炼炉渣的氧化性不同直接影响钢水的洁净度,图 2 表示不同的 $(\text{FeO}+\text{MnO})$ 含量对钢质总氧的影响。对于质量要求严格的钢种, $(\text{FeO}+\text{MnO})$ 含量应小于 1.5%。

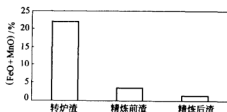


图1 各工序 $(\text{FeO}+\text{MnO})$ 含量变化

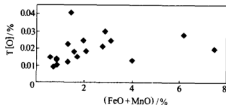


图2 炉渣氧化性对钢质的影响

3.2 钢水成分变化

钢水经炉渣精炼后钢中杂质含量降低,脱硫率平均达 29.4%,脱磷率 34.6%,精炼前后只有个别炉次出现回磷,平均回磷小于 0.0002%,炉渣的固磷效果显著,如图 3 所示。

3.3 炉渣性能对钢质的影响

如前所述,(FeO+MnO)含量在一定程度上间接反映了钢的质量,因此精炼渣的一项重要指标就是有效降低炉渣氧势。图 4 分析了炉渣碱度对钢中全氧的影响。

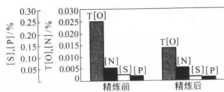


图3 精炼前后各成分变化

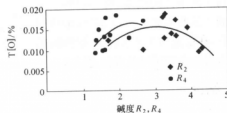


图4 炉渣碱度与T[O]的关系

其中, R_2 为二元碱度 CaO/SiO_2 ; R_4 为四元碱度 $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 。研究表明,较低的四元碱度(<1.6)对钢质是有益的,对于二元碱度小于 2.5,或大于 3.5 是有益的。而且随着 (Al_2O_3) 含量的增加,钢中 T[O] 明显降低,其中 $(\text{Al}_2\text{O}_3) > 25\%$ 效果最佳,如图 5 所示。

此外,随着二元碱度的增加,炉渣的硫容量直线上升,脱硫效果增强,如图 6 所示。

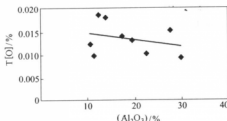


图5 (Al_2O_3) 含量对 T[O] 的影响

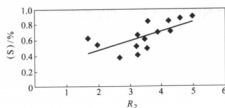


图6 炉渣碱度对炉渣硫容量的影响

3.4 炉渣精炼后的钢中夹杂物

选取较为典型的一炉精炼,夹杂分析取视场面积 $257260\mu\text{m}^2$,放大倍数为 100 倍,夹杂物均为球形。分析结果如表 1 所示,夹杂物形态如图 7 所示。

表 1 分析结果

炉渣成分	$R_2=4.24, R_4=1.33, (\text{Al}_2\text{O}_3)=29.9\%, (\text{FeO}+\text{MnO})=0.7\%$
夹杂分析	夹杂总数 25 个,夹杂物面积含量 1.12%,夹杂物尺寸 $100\% < 30\mu\text{m}$,无大颗粒夹杂。其中夹杂物最大和最小等效直径分别为 $25.9\mu\text{m}$ 和 $11.2\mu\text{m}$,平均 $18.06\mu\text{m}$

同时,实践表明,采用该炉渣精炼工艺,可缩短精炼时间,出钢至精炼前炉渣基本化好,表现为淡黄渣或灰白渣,精炼过程炉渣泡沫化较好,可实现埋弧操作。也应该说明的是,本试验研究中,受条件所限精炼渣料未予预熔。因此,受原料粒度和混料方式所限,渣料成分均匀性还不理想。同时,现场工艺条件的波动,也一定程度地影响了试验效果。可以预计,采用预熔料,在稳定的工艺条件下,炉渣精炼技术对提高钢质的效果会更显著。

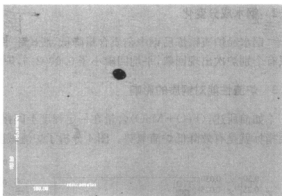


图7 钢中夹杂物形态

4 结论

通过合理设计与使用精炼炉渣可以基本消除氧化渣的危害,并能提高钢质,提前造渣缩短精炼时间。其中,炉渣二元碱度增加(>3.5)对 $T[O]$ 的降低和炉渣硫容量的增加具有明显效果;控制 $(FeO+MnO)$ 含量是必要的,对质量要求严格的钢种 $(FeO+MnO)$ 应小于 1.5% 。此外,随 (Al_2O_3) 含量的增加,炉渣吸附夹杂物能力有所增加。

采用预熔料,在稳定的工艺条件下,可望进一步提高炉渣精炼技术的应用效果。

参考文献

- 1 Lange KW. Thermodynamics and kinetics at high temperature in ladle metallurgy. Intl. Materials Reviews, 1988, (33) 2: 53~88
- 2 奥斯特 F. 钢冶金学. 倪瑞明,等译. 北京:冶金工业出版社, 1996

PROCESS IN METHODS FOR STUDYING INCLUSION PARTICLES IN STEEL

Shang Deli Huang Lang Wang Xidong

Wang Guocheng Fang Keming

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: This paper discusses some problems existing in previous researches on inclusion particles in steel by two conventional methods. On the basis of the discussion, a new research method, more accurate and efficient, is proposed to alleviate those problems.

Keywords: inclusion non-aqueous solution electrolytic separation

1 Introduction

Demands on steel cleanness have been constantly increasing due to the rapid development of modern engineering technology. In the early 1970's the impurity content in steel can be decreased to around 0.0235% while in the 1990's it can be further reduced to less than 0.0040%^[1]. Most of the impurities in steel exist in the form of inclusion particles and as a result the quality of steel is subject to the number, morphology and size distribution of inclusion particles in steel to some extent.

Inclusion content plays an important role in assessing the grade of steel materials. Generally, inclusions degrade the mechanical properties of steel by decreasing the toughness of the cast metal and increasing the risk for mechanical and/or corrosive failure of the final product^[2]. Inclusions in steel are usually classified into two categories, (depending on their origin); (1) as residual products resulting from intentionally added alloying elements for de-oxidation and (2) as reaction products resulting from reactions between the melt and the atmosphere, slag or refractory.

The specific requirements of allowable inclusion content and size varies according to application; From $<5\mu\text{m}$ diameter in the cleanest steel to $<100\mu\text{m}$ diameter in sheet steel. Nowadays efforts are still being made to eliminate the inclusion content as well as size and control the inclusion distribution in steel^[3, 4]. Thus, it is much more necessary to perform intensive studies of the formation mechanism of inclusion particles in steel and their effects on the properties of steel.

2 Problems Existing in Previous Researches on Inclusion Particles in Steel by Conventional Methods

The metallographic specimen method is the main method applied to previous researches

on inclusion particles in steel because of its simplicity, directness, convenience and rapidness. This method is defined as follows: specimens are grinded and then polished so that metallographic specimens are prepared. Afterwards, the specimens are observed with the help of optical microscope to study the morphology, size, number, and distribution as well as physical and chemical characteristics of inclusions in the cross section of the metal phases. To get more information, some researchers analyze the micro-zone of inclusions by electronic and optical means on the basis of the metallographic specimen method.

The prerequisite of application of the metallographic specimen method to researches on inclusion particles in steel is that inclusions should be exposed and founded. However, the inclusions in steel are distributed in the three dimensional matrixes at random. Hence, the inclusions on the surface of the metal phase turn up at random, too, which results in detection missing by the metallographic specimen method. In addition, the same kind of inclusions on the identical surface of the metal phases may have different morphology and size because of their different orientation. In conclusion, the metallographic specimen method cannot yield extremely all-round and correct results.

Inclusions in steel are often extracted from the matrixes by the electrolytic method in order to solve the problems resulting from the stochastic of the metallographic specimen method. And yet, the acid aqueous solution, which is used as electrolytic liquid by most of researchers, will destroy MnS inclusions in steel. Consequently, the electrolytic method should be improved.

3 Separation of Inclusions in Steel by the Electrolytic Method in the Non-aqueous Solution

Inclusions in steel can be separated by means of the electrolytic method in the non-aqueous solution so as to deal with problems of both the metallographic and electrolytic method. During the electrolysis, the specimen is employed as the anode and a thin stainless steel tube as the cathode. The controlling anode current density is $\leq 100\text{mA}/\text{cm}^2$. The electrolytic solution is composed of tetramethylammonium chloride, triethanolamine, glycerin as well as methyl alcohol anhydrous and its pH value is adjusted to 8. The electrolyte is kept refrigerated at a temperature range of $< 283\text{K}$. The results obtained by the radiolabeling method demonstrate that inclusions in steel are extracted without any damage by the electrolytic method in the non-aqueous solution^[3, 6]. Figure 1 shows that MnS inclusion particles, which tend to be destroyed by the electrolytic method in the acid aqueous solution, are fully reserved.

Various examination methods are

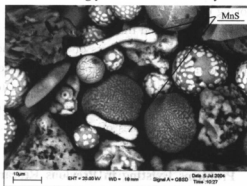


Figure 1 Morphology of inclusion particles in continuous casting slab

available for intensive studies of the inclusions obtained by the electrolytic method. For instance, the total inclusion content in steel can be determined by the weighting method and the phase composition of the gathered inclusions can be analyzed by X-rays.

4 Studies of Morphology and Composition of Inclusions by SEM and Spectrometry

If a monolayer of inclusions extracted from the steel is placed on a polished metal strip, their cubic morphology and surface characteristics can be examined by SEM. Given that a monolayer of inclusions is inlayed and then grinded and polished, the inner morphology and element distribution of various inclusions can be obtained by SEM and spectrometry. Figure 2 and Figure 3 are low-resolution and high-resolution SEM micrograph of the spherical inclusion particles extracted from the medium thick steel plate respectively. Figure 4 is a spectrometric diagram of spherical inclusion particle A in Figure 3. It can be seen from Figure 4 that particle A is mainly made up of O, Si, Al and Mn. Figure 5 illustrates the morphology of the cross section of a spherical inclusion particle in steel (SEM micrograph).

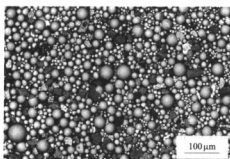


Figure 2 Low resolution SEM micrograph of spherical inclusions extracted from the medium thick steel plate

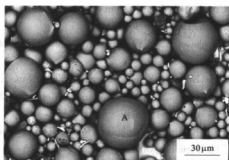


Figure 3 High resolution micrograph of spherical inclusions extracted from the medium thick steel plate

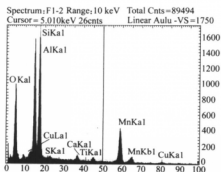


Figure 4 Spectrometric diagram of spherical inclusion particle A in Figure 3

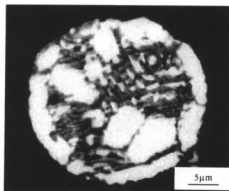


Figure 5 Morphology of the cross section of inclusion particle A in Figure 3

5 Examination of the Microstructure of Inclusions by TEM

Place a monolayer of inclusions on a metal strip and then polish both surfaces with the help of Ion Beam Thinner until a thin film applicable for TEM is obtained. Investigation of the morphology and microstructure of inclusions by TEM is extremely helpful to understand the formation mechanism of inclusions in steel.

In summary, our new method not only makes up for the deficiencies of the metallographic method caused by the stochastic distribution of inclusions but also eliminates the destruction of inclusions by the electrolytic method in the acid aqueous solution.

References

- 1 Wang Xinhua. Production technology of clean steel [J]. Iron and Steel (in Chinese), 1999, 34
- 2 Lee SH, Tse C, Yi KW. Separation and dissolution of Al_2O_3 inclusions at slag/metal interfaces[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 282: 41-48.
- 3 Cramb AW. Impurities in engineering materials. In: Ed. Briant CL. ISBN 0-8247-9965-8, New York; Marcel Dekker, 1999; 49(ch. 4)
- 4 Marukawa K, Kasima H. The refining limit of impurity elements in mass production. ISIJ, Tokyo, 1996;1
- 5 Fang Keming, Xiong Zhongming, Zhang Xin. Exploration of research methods of inclusions in steel[M] (in Chinese). In: Symposium of Metallurgical Physical Chemistry. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997; 15-18
- 6 Fang Keming, Ni Ruiming. Research on determination of the rare-earth content in metal phases of steel [J]. Metallurgical Transaction, 1986, 17A: 315-323

应用 DLCA 模型对钢水中夹杂物粒子集团凝聚过程动力学行为的模拟研究

温 娟 李 宏 王万军 王新华 刘彦丽

(北京科技大学)

摘 要:本文应用分形理论的 DLCA 模型,用计算机模拟研究了钢中夹杂物粒子集团凝聚过程的动力学行为。模拟结果显示了集团凝聚模式下凝聚体的长大过程及其模拟钢中夹杂物凝聚的适用性,并对凝聚过程中夹杂物构形机制进行了讨论,进一步考察了粒子振动步长和浓度对夹杂物平均凝聚速度的影响,得出这些因素影响夹杂物生长的规律。

关键词:DLCA 模型 钢中夹杂物 集团凝聚 动力学行为

THE SIMULATED RESEARCH ON THE STEEL INCLUSION'S DYNAMIC-BEHAVIOR OF CLUSTER AGGLOMERATION IN DLCA MODEL

Wen Juan Li Hong Wang WanJun Wang Xinhua Liu Yanli

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract:In this paper, the dynamic-process of inclusion particle's cluster agglomeration in molten steel was simulated studied in DLCA model according to fractal theory, the result shows the agglomeration's growing process under the cluster model and shows its applicability to simulate the agglomeration of the inclusions in the molten steel, in the research we make a discussion about the composing mechanism in the agglomerating process. We also analyze the affection that the particle's swing and concentration to the average agglomerate velocity and draw some rule that the growth of the agglomeration effected by the two ingredients.

Keywords: DLCA model steel inclusion cluster agglomeration dynamic-behavior

1 引言

关于夹杂物的研究,迄今为止已经做了大量的工作。但是对于模拟钢水中夹杂物生长方面的研究还不是太多。这里运用分形理论中的凝聚模型对其进行了模拟。分形 Fractal 一词^[1],其原意是不规则、支离破碎等意义,它是相对于整体而言的,研究的是那种形状处处不规则、处处不可微、具有自相似的几何体。我们用的是分形理论中的有限扩散集团凝聚模型来模拟夹杂物的生长,简称为 DLCA(Diffusion-Limited Cluster Aggregation)^[2],集团凝聚模式的模拟也被广泛地应用于生物、材料等各种各样的研究领域。

一个系统中发生有限扩散集团凝聚的典型过程是,已经黏结在一起的粒子集合体可以进一步扩散,通过黏结其他集合体而形成更大的分形集合体,随着时间的延长,集合体的平

均尺寸不断增大,经过足够长的时间后,该系统中的全部粒子就有可能都成为若干个大集团的组成部分。一般情况下,粒子间的作用力是短程力,并且这个力足够地强,可以把两个粒子集合体不可逆地结合在一起。如胶体^[3]溶液中金微粒的凝聚和空气中形成的铁粉尘集合体,都可以观察到这种特性。这一过程中,各粒子集合体的运动条件是相同的,可以认为,有限扩散集团凝聚直接与一个凝聚中的粒子系统的物理状态相对应的。

钢水中夹杂物粒子的凝聚,当夹杂物浓度高时就会有集团凝聚过程。解释夹杂物粒子群是如何凝聚的,还需要对集团凝聚的动力学过程进行深入的研究。集团凝聚模式下产生的夹杂物是什么形状的,集团凝聚过程有什么特征,都是很有意义的问题。另外,有无可能在钢水洁净度已经较高的条件下,利用集团凝聚发生的规则促使本来已经不会自然发生凝聚的夹杂物粒子再次凝聚长大,则是具有现实意义的研究课题。本研究用集团凝聚模式模拟钢水中夹杂物粒子的凝聚,对于其形状变化的原因、夹杂物的构成机制和各因子对于凝聚速度的影响进行了讨论,期待着由此对钢中夹杂物的控制可以提供一些思路。

2 模拟方法^[2]

集团凝聚过程在平均场近似下可以由所谓的 Smoluchowski 动力学方程来描写。Smoluchowski 方程的近似是略去集合体的几何位形,而只考虑一定线度下的集合体数 $n_i(t)$ 的动力学过程,此时它可以表示为

$$\frac{d}{dt}n_i(t) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K(i,j)n_i(t)n_j(t) - n_i(t) \sum_j K(s,j)n_j(t) \quad (1)$$

式(1)的意义为:右端第一项表示线度为 i 和 j 的两种集合体,通过结合核 $K(i,j)$ 而结合成 $s(s=i+j)$ 集合体。右端第二项则是由于 s 集合体和线度为 i 的其他集合体结合成 $i+s$ 集合体,从而使 s 集合体数 $n_s(t)$ 减少。结合核取决于集合体的形态和结构。式(1)可以用来求解 $n_i(t)$ 的分布函数,当分布函数已知时,可以探求结合核,从而了解集合体的形态和结构。

集团凝聚模式是粒子和集合体通过它们的随机行走而彼此接近黏结形成较大的集合体的模式。它对集合体之间的聚合过程有一定的限制,具体地说,对给定的随机变数 $X(X$ 在区间 $[0,1]$ 内均匀分布),当两集合体中的结合因子 $K(i,j) > XK_{\max}$ 时(K_{\max} 为 $K(i,j)$ 中的最大值),则这两个集合体在随机行走碰撞时会粘在一起结合成 $(i+j)$ 的大集合体。反之,当两集合体中的结合核不满足上述条件时,两集合体在随机行走中将彼此远离。于是再重新选择另一对集合体,并按上述程序进行组合,如此不断地进行,直到只剩下几个彼此远离的大集合体为止。在适当的条件下,还可能完全聚合成一个大集合体。

集团凝聚模式中的结合核常被选择为如下形式:

$$K(i,j) \sim (i^{1/D} + j^{1/D})(i^{-1/D} + j^{-1/D}) \quad (2)$$

这种核有一个性质, $K(i,j)$ 的平均值是一常数。为简化计,常取 $\overline{K(i,j)} = 1$,求解后得:

$$n_i(t) = n_0 \frac{\left(\frac{h_0}{2}t\right)^{i-1}}{\left(1 + \frac{n_0 t}{2}\right)^{i+1}} \quad (3)$$

二维条件下有限扩散集团凝聚模型的凝聚规则如下。把一定数量的粒子随机地放置在某给定平面区域范围内的格点上,然后令它们随机运动。当某个粒子相邻的格点被另一随

机运动的粒子占据时,则认为这两个粒子形成了一个集合体,然后该集合体就作为一个单位整体随机运动。同理,当某集合体相邻的格点被另一随机运动的集合体中的一个粒子占据时,则认为这两个集合体合并成为了一个集合体,该集合体也作为一个单位整体随机运动。如此不断地继续下去,直到只剩下几个彼此远离永远不会相遇的集合体为止。当条件或机会合适时,给定平面区域范围内的粒子也可能聚合成为一个集合体。

本模拟设定以下条件:(1)给定平面区域为一个正方形,粒子为小正方形;(2)粒子或集合体随机运动,当彼此占据相邻的像素格点时即视为凝聚成一体;(3)凝聚过程不可逆,集合体是刚性的,可随机地平移,但不能转动;(4)给定平面区域和集合体都没有指定的凝聚中心。

图 1 所示为二维点阵有限扩散集团凝聚的模拟示意图。图中每个粒子或集合体都可以自己选择上下左右四个方向中的一个方向移动。粒子先分别结合成小的集合体,然后再聚集成大的集合体。

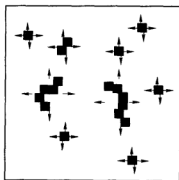


图 1 二维点阵有限扩散集团
凝聚模式模拟示意

编程采用 VC 语言,进行归纳和简化,将它们转化成可实现的简单方程式。转化后的粒子随机移动的方程为:

$$\begin{cases} x = (\text{rand}()) \% m_vSize \\ y = (\text{rand}()) \% m_vSize \end{cases} \quad (4)$$

式中 x, y ——分别为粒子的横纵坐标;

m_vSize ——表示粒子随机移动的范围,指 m 个格点的区域;

$\text{rand}()$ ——随机函数,给定区域的面积是正方形,边长为 10000 像素。

3 模拟结果与讨论

3.1 集团凝聚模式下集合体的长大与模拟钢中夹杂物凝聚的适用性

根据集团凝聚模式模拟规则,令粒子或集合体在给定平面内作随机行走,其凝聚行为如图 2 所示。由图中可以看出,粒子起初各自结成小的集合体,然后这些小集合体凝聚在一起结成更大的集合体,之后更大的集合体又结成更大的集合体,……时间足够长时最后会

形成一个大的凝聚体。凝聚的结果表明,过程中的任意一个瞬间,给定区域内的集合体的尺寸各不相同。

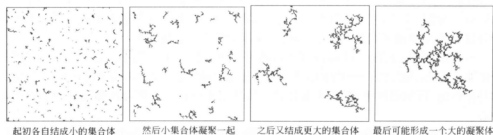


图2 集团凝聚模式模拟过程粒子与集合体在给定平面内的凝聚举动

由图可见,凝聚开始后的某一个时刻,就形成了链状结构的集合体。这一形状与观察到的钢水中的链状夹杂物极其相似。图3所示为模拟得到的一个链状结构的集合体和钢水中的一个链状夹杂物的 SEM 图片对比。根据这种相同的凝聚结果断定,钢水中的链状夹杂物与模拟生成的链状结构的集合体都是遵循着一个共同的凝聚规则构成的。由此可知,钢水中夹杂物粒子的凝聚过程中也存在着集团凝聚模式,或者说存在着集团凝聚的阶段,从而可以用集团凝聚模式来模拟这一类钢中夹杂物的形成过程,探索夹杂物粒子在钢水中凝聚时的举动,而且可以把链状夹杂物的存在作为发生集团凝聚模式的标志。

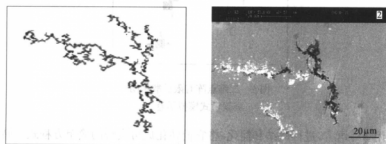


图3 集团凝聚模式模拟形成的集合体与钢中链状夹杂物比较

钢水中发生这种集团凝聚模式的凝聚的必要条件是,粒子量要充分的多。已知钢水中发生集团凝聚的场合有中间包里长水口的附近和浸入式水口的上方,推测出钢造渣时和投入合金料时钢包内都会产生激烈的化学反应,生成大量的夹杂物粒子,有可能发生集团凝聚现象。集团凝聚模式模拟的结果,可以反映出这些部位夹杂物粒子的凝聚举动。

3.2 关于凝聚过程中夹杂物构形机制的讨论

根据上述的模拟结果,可以对钢水中夹杂物在集团凝聚过程中的构形机制讨论如下。

当夹杂物粒子都是固体粒子时,会凝聚成链状夹杂物。如果夹杂物位移的步长大,则链状夹杂物粒子会排列得紧密。如果有液态粒子共存参与凝聚时,由于液体粒子可以移动位置,所以当液体粒子量足够时会形成球状,若液体粒子量不足时,形成的夹杂物可能呈多种形态,即从链状到球状为止的大范围的中间状态。夹杂物构形的演变如图4所示,图中浅色



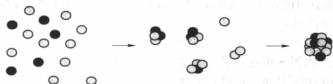
当夹杂物粒子都是固体会凝聚成链状夹杂物



如果小集体位移步长大, 链状夹杂物粒子会排列得紧密



当液体粒子量不足时, 形成的夹杂物可能呈多种形态



当液体粒子量足够时会形成球状

图4 集团凝聚过程中夹杂物构形的演变

圆代表液体粒子。

3.3 某些因素对夹杂物平均凝聚速度的影响

在集团凝聚模式模拟中, 粒子群在多长时间里凝聚到何种程度是难以表述的, 而用一个区域内的粒子全部凝聚成为一个集体后求得的平均凝聚速度, 可以作为比较的指标。凝聚成为一个集体的平均凝聚速度与粒子移动的步长(与钢水温度有关的因子)和给定区域内的粒子浓度的关系是操作上所关心的问题。

图5为在给定区域内粒子凝聚成为一个集体时, 粒子位移的步长与平均凝聚速度的关系。图中, v 为平均凝聚速度, 像素/s; L 代表集体位移的步长, 单位为1个像素长; a 为平

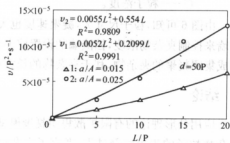


图5 平均凝聚速度随集体移动步长的变化

面中粒子所占有的面积; A 为给定的凝聚区域; a/A 为粒子的面积浓度, 也可以看做是体积浓度的投影; d 为小正方形粒子的边长, 单位为 1 个像素长。为表达方便, 用 P^2 表示 1 个像素, 用 P 表示 1 个像素长。

粒子位移的步长大, 有利于集合体的相互碰撞和平均凝聚速度增大, 根据实际钢水中发生的情况, 可以将集团凝聚区分成两类: 一类是这种发生剧烈的化学反应的区域, 例如脱氧区域, 不仅温度高生成的夹杂物粒子多, 而且其动能大移动步长也大, 因此夹杂物粒子的聚集速度快; 另一类是中间包浸入式水口上方那样的钢水集中流经的部位, 粒子的移动步长没有化学反应区的快, 因而夹杂物粒子聚集的速度就比较慢。

根据模拟结果得出, 夹杂物的凝聚速度与移动步长的关系可以用二项式表达:

$$v = aL^2 + bL \quad (5)$$

其中的常数项 a 和 b 受粒子浓度和粒子大小的影响。移动步长的大小取决于钢水所具有的能量即温度的高低。根据能量均分定理^[4], 粒子移动的平均动能如下:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{1}{2} kT \quad (6)$$

式中 m ——粒子质量;

v ——粒子移动速度;

k ——玻耳兹曼常数;

T ——粒子温度。

根据式(6), 并且假设 L 和 v 成正比, 可以认为夹杂物粒子的凝聚速度和钢水温度的关系, 大体符合如下的形式:

$$v = aT + bT^{3/2} + c \quad (7)$$

其中, c 也是常数。由图 5 可见粒子浓度对平均凝聚速度的影响, 粒子浓度大时碰撞的概率也大。

图 6 为粒子浓度和平均凝聚速度的关系。虽然是平面上的模拟, 但可以理解为空间的投影。其数学表达式也是二项式的关系:

$$v = aC^2 + bC \quad (8)$$

式中 a, b ——常数, 受粒子移动步长即钢水温度和粒子大小的影响;

C ——粒子浓度。

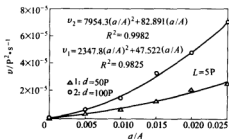


图 6 平均凝聚速度随粒子浓度的变化

由图 6 可知, 粒子尺寸大, 凝聚速度也大。已经有人研究^[5]通过在中间包内设置多孔挡渣墙来控制夹杂物浓度, 挡渣墙的设置使夹杂物出现浓度分层现象, 浓度越高的地方, 容易生成集团凝聚的夹杂物, 利于夹杂物的长大和去除。

4 结论

应用分形理论的有限扩散集团凝聚模型, 模拟研究了二维条件下无外力作用时钢水中夹杂物粒子的集团凝聚过程, 考察了夹杂物的构形机制和粒子的平均凝聚速度, 得出以下结论:

(1) 集团凝聚模拟中得到的链状集合体,与发现的钢中链状夹杂物相似,证明钢水中存在集团凝聚过程。因此可以用集团凝聚模式来模拟这一类钢中夹杂物的形成过程。链状夹杂物的存在可以作为发生集团凝聚过程的标志。

(2) 钢水中夹杂物在集团凝聚过程中构形机制是,都是固体粒子时将凝聚成链状夹杂物,高温钢水中生成的链状夹杂物粒子会排列得紧密一些;如果有液态粒子共存参与凝聚时,当液体粒子量足够时会形成球状,若液体粒子量不足时,可能形成从链状到球状为止的大范围的中间状态的夹杂物。

(3) 集合体位移的步长大,平均凝聚速度就大,因此钢水温度高时夹杂物粒子的凝聚速度大,有利于生成大的夹杂物上浮。粒子浓度和粒子尺寸大,其平均凝聚速度也大。

参 考 文 献

- 1 杨科,张都清. 分形理论及其在材料断裂研究中的应用. 山东电力技术, 1996, 6: 20~22
- 2 张济忠. 分形. 北京: 清华大学出版社, 1995: 141~203
- 3 Schaefer D W. Materials Research Society Bulletin, 1988, 13(2): 23
- 4 汪志诚. 热力学·统计物理(第二版). 北京: 高等教育出版社, 2002: 390
- 5 李东辉, 李宝宽, 赫冀成. 中间包双板多孔挡墙流动控制去除夹杂物效果的模拟研究. 金属学报, 1999, 35(10): 1107~1111

首钢 72A 钢洁净度研究

新庆峰 王海涛 许中波 唐 恩 王彦锋

(北京大学)

摘 要:对“转炉冶炼—LF 精炼—VD 脱气—小方坯连铸”工艺生产的 72A 钢各工艺阶段钢中的非金属夹杂物、酸溶铝和总氧进行了系统研究。分析了钢中夹杂物、酸溶铝和总氧的变化趋势,为进一步提高 72A 质量提供了一些建议和解决方案。

关键词:非金属夹杂物 酸溶铝 总氧 纯净度

RESEARCH ABOUT THE CLEANLINESS OF 72A

Jin Qingfeng Wang Haitao Xu Zhongbo Tang En Wang Yanfeng

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Investigation was made systematically during various stages of producing 72A followed by “Converter—LF—VD—CC”. And the investigation was mainly about the non-metallic inclusions, soluble aluminum and total oxygen. We have analyzed the trend of their changes, and provided some suggestions and resolvent for improvements of the quality of 72A.

Keywords: the non-metallic inclusions $[Al]$, $T[O]$ cleanliness

1 引言

由于世界各国国防、交通、石油和汽车等行业的发展和技术进步,对钢材的性能和要求日益苛刻,为适应高强度、长寿命、耐腐蚀和在恶劣环境下工作的需要,对石油套管、深冲薄板、高质量管线钢和焊条钢等钢种的高纯度、高均匀度、细晶粒度的要求越来越高,由此形成了一批称为纯净钢的钢种。

首钢三炼钢对帘线钢 72A 进行了试制,其生产工艺为“转炉冶炼—LF 精炼—VD 脱气—小方坯连铸”。本文就其各个工段及最终成品的夹杂物形貌、成分进行了统计;并对酸溶铝和总氧变化进行了研究。

2 研究方法

所采用的取样器为自制,并已获得专利,如图 1 所示。

2002 年 12 月,对首钢帘线钢的取样结果进行了分析,对现场取样和最终盘条样进行化学分析,并对其各个工段的样品进行洁净度评级。

线切割 $\phi 5\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的钢棒做总氧分析,并取钢屑做酸溶铝分析,在试样上切割小样做夹杂物分析。夹杂物试样抛光后在德国 Zeiss 双筒显微镜下进行观察。其放大倍数为 640 倍,金相观察 100 个视场。对视场内的夹杂物数量、类型和尺寸分布进行统计。按尺寸分为 $<2.5\mu\text{m}$, $2.5 \sim 5\mu\text{m}$, $5 \sim 10\mu\text{m}$, $10 \sim 20\mu\text{m}$, $>20\mu\text{m}$ 五级,计算中按各级夹杂的平均直径,图 1 取样器示意图



即 1.25、3.75、7.5、15 μm 进行计算(大于 20 μm 的按实际尺寸计算)。按照形状可分为球形、三角形、条形和方形。然后计算其洁净度(其中,洁净度是指钢中单位面积上的夹杂的个数),并对典型夹杂物进行电子探针扫描,得出其形状、成分和光谱图。洁净度的计算公式为:

$$I = \frac{\sum(S_i n_i)}{N \pi B^2 D^2 / 16}$$

式中 I ——单位面积上直径相当于 B 的夹杂的个数,个/ mm^2 ;

B ——夹杂当量直径,本计算中 $B=7.5\mu\text{m}$;

S_i ——不同级别夹杂的平均面积, μm^2 ;

n_i ——各级夹杂个数;

D ——视域直径,640 倍时, $D=300\mu\text{m}$;

N ——视场数,本计算中 $N=100$ 。

3 结果及讨论

首钢当日生产的 72A 一共四炉,对其中的第三炉、第四炉进行了各个工段现场追踪、取样。并对最终的成材,即盘条样进行了分析。其中编号方法为:LF 前后、VD 前后以及中间包开始浇铸和最后结束浇铸(每 20 分钟取一个样)的试样。编号分别为 3L1、3L2、3V1、3V2、3C1、3C4; 4L1、4L2、4V1、4V2、4C1、4C4。对盘条样编号 2、3、4 炉各取两个试样分析。主要进行酸溶铝($[\text{Al}]$)和总氧分析,部分样品做了总铝($[\text{Al}]$)分析。分析结果如下。

3.1 各个工段洁净度结果

从图 2 中可以看出,随着精炼过程的进行,两炉的夹杂物虽然过程中有略微的差异,但夹杂物数量减少的趋势还是比较明显的。从第四炉看,LF 处理后,纯净度骤然降低;到达 VD 炉前由于喂线来降低钢液中氧含量而导致夹杂物有所增加,VD 处理后,夹杂上浮,纯净度再次降低;从 VD 到中间包过程中,受空气二次氧化,夹杂物又略有升高。

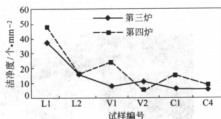


图 2 各个工段钢水的洁净度

3.2 典型夹杂物形貌及能谱

典型夹杂物形貌及能谱如图 3~图 6 所示。

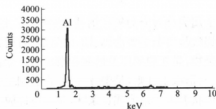
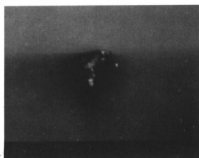


图 3 典型三氧化二铝夹杂物形状及能谱图(编号:3L1-07)

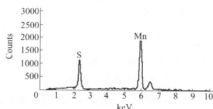
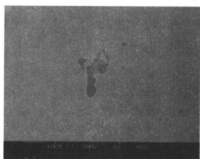


图4 典型硫化锰夹杂物形状及能谱图(编号:322-03)

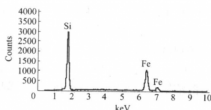
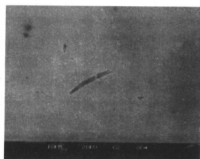


图5 典型二氧化硅夹杂物形状及能谱图(编号:3L1-06)

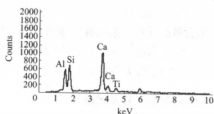


图6 典型 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 夹杂物形状及能谱图(编号:4L1-05)

非金属夹杂可分为氧化铝系、硅酸盐系、铝酸盐系和硫化物等四大类。

钙铝酸盐夹杂主要由钙、铝、硅组成,有时还含有铁、钛。其形状一般为球形,属于不可变形夹杂物,是在脱氧以及后面的喂线时产生的。硫化锰夹杂主要由硫、锰组成,有时含有铁、钛。其形状不规则,是塑性夹杂,在轧制过程中可以变形,对帘线钢的影响不大。二氧化硅夹杂形状多为三角形或长条状,是在用硅脱氧的过程中产生的,属于脆性夹杂。三氧化二铝夹杂形状多为三角形。这种夹杂占少数,是脱氧剂中含铝和钢液中氧反应生成的,属于脆性夹杂物,在帘线钢的拉拔过程可导致断裂。

经过扫描电镜观察的结果看出,夹杂物多为钙铝酸盐,其次为硫化物夹杂,纯的二氧化硅和三氧化二铝夹杂占少数。

3.3 各个工段酸溶铝、总氧分析

从图 7 和图 8 中可以看到第三、四炉中钢液的酸溶铝变化情况。经过 LF 处理以后,钢液中酸溶铝明显减少,但是到达 VD 炉后测得酸溶铝又突然猛增,原因是在 LF 处理结束后,进行了喂线,另外可能原因还有 LF 处理过程中加入的合金以及脱氧剂中含有铝;经过 VD 处理以后,两炉的酸溶铝含量均降低,这是因为经过真空处理,夹杂物上浮并被上层液体渣所吸收;到达中间包后测量的两炉酸溶铝却出现了不同的变化趋势,这可能与现场操作不规范有关。但由于从 VD 处理段出来后受空气氧化等原因,酸溶铝含量会略有所上升。因而在 VD 后加强对钢液的保护,才能确保前面工段降低酸溶铝的成果,从而使浇注时的钢液最终达到酸溶铝最大含量要求。

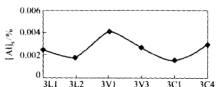


图 7 第三炉各工段酸溶铝含量变化

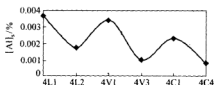


图 8 第四炉各工段酸溶铝含量变化

从图 9 和图 10 中可以看出,经过 LF 处理后,总氧含量降低的相当明显。这表明 LF 炉的精炼效果很好。两炉均降低了大约 0.005%, LF 处理结束后两炉总氧含量均在 0.0043% 左右;再经过 VD 处理,钢液中的总氧降低到理想的含量,这表明在不用铝脱氧的情况下,钢水达到了很高的洁净度,说明 VD 炉的脱氧效果很好。合理的温度制度、处理时间和有效的搅拌,可以使总氧含量明显降低,但过长的真空时间对脱氧不利;钢液从 VD 到中间包的过程中,由于二次氧化,两炉总氧均增加了 0.001% 左右,根据现场记录在两炉的开浇的时候均出现了未自开的现象,这必然引起空气中的氧进入钢液,从而使钢中氧含量升高。

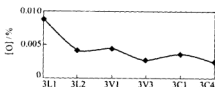


图 9 第三炉各工段总氧含量变化

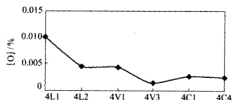


图 10 第四炉各工段总氧含量变化

3.4 最终盘条样酸溶铝、总氧、总铝分析结果

从图 11 中第二、三、四炉的统计情况看,酸溶铝和总铝的所成比例大约为 1 : 3。最终这三炉的酸溶铝含量都降到了 0.001% 以下,但距离国际先进水平(0.0006% 左右)尚有一

定距离。

图 12 中显示了第二、三、四炉的总氧含量,第二炉的总氧情况稍好,为 0.0017%。而第三、四炉总氧含量均在 0.0023%左右,而 72A 质量要求为小于 0.002%,所以尚需改进。

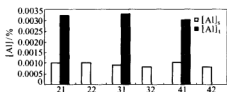


图 11 第二、三、四炉酸溶铝和总铝含量对比

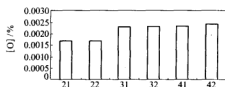


图 12 第二、三、四炉总氧含量对比

4 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) LF 处理前后对比发现,夹杂物数量、总氧和酸溶铝含量都大幅度降低,说明 LF 精炼效果显著。

(2) LF 结束到 VD 开始这段过程,酸溶铝明显增多。可能原因是在 LF 处理中加入的脱氧剂合金中铝含量高,所以应该尽量减少合金中铝含量;另外,喂线应该避免使用含有铝的脱氧剂。

(3) VD 处理效果较好,在 VD 处理过程中夹杂数量、总氧和酸溶铝含量都有一定程度降低。

(4) 出 VD 炉后,应减少二次氧化,通过加保护渣等措施尽量保证前面精炼的成果。

(5) 制定合理的温度制度、处理时间和有效的搅拌制度,以期达到最好的冶炼效果。

参考文献

- 1 蔡开科,等.连续铸钢原理与工艺.北京:冶金工业出版社,1994
- 2 董履仁,刘新华等.钢中大型非金属夹杂物.北京:冶金工业出版社,1991
- 3 胡勤东,蔡开科.高拉速小方坯铸坯中夹杂物行为.钢铁,2001,36(3):23~25
- 4 史宸兴,等.实用连铸冶金技术.北京:冶金工业出版社,1998

THE CONTRASTS OF THE CLEANLINESS OF 72A FROM DOMESTIC AND INTERNATIONAL

Jin Qingfeng Xu Zhongbo Wang Haitao Tang En

(University of Science and Technology Beijing)

Xu Xiaodong Luo Bogang Wang Yong Zhang Jun Zhang Yuan
(Shougang Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract: The cord wire steel has a strict request for inclusions. During its cold drawing and stranding, it's often breakdown; one of the most important reasons is some brittle inclusions in the rod. This paper was written according to the comparisons of 72A from domestic and international. We compared them on the aspects of quantities, shapes, components and sizes of the inclusions and analyzed the $T[O]$, $[Al]$, in the rods. Finally concluded some requirements for the cleanliness, $T[O]$ and $[Al]$, in 72A rod.

Keywords: cord wire steel inclusions $[Al]$, $T[O]$

1 Introduction

The cord wire steel often gets tensile failure during its cold drawing and stranding, one of the main reasons is that there are some brittle inclusions in the rod. While doing research work, Pirloli Company (one famous Italy company producing cord wire steel) found that when the rod was drawn to 0.176mm, inclusions appeared on the surface of the fracture and they were near the edge of the rod. Their cross dimensions were from 20 to 60 μm . The energy spectrum analysis showed they were mainly Al_2O_3 inclusions. According to experiences, if the dimensions of the inclusions were more than 2% of the rod diameter, then brittle fracture would happen during the cold drawing and standing [2]. Figure 1 is the diagrammatic sketch of drawing rod. The wire rods

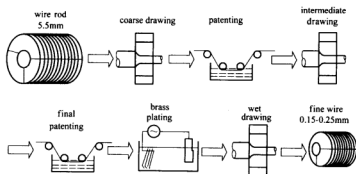


Figure 1 Diagrammatic sketch of drawing rod

of many domestic steel companies often get tensile failure when the rods are drawn from $\phi 6-7\text{mm}$ to $0.2-0.25\text{mm}$, especially in the Shougang iron and steel corporation. This article did some research work of the comparisons.

2 The Method of the Research

The experiment was based on the cord wire steel products of domestic and international. Comparisons were made in the three facets: cleanliness, total oxygen and soluble aluminum.

We cut several sections of the coil rod. Through the treatment of inlaying, abrading and polishing, finally we made the metallographic specimens. They were observed under the binocular microscope whose magnified multiple is 640. The field of view's number was 100. And we made the statistical comparisons of the quantities, types, dimensions and distributing of the inclusions. According to the dimension, the inclusions could be divided into five grades of $<2.5\mu\text{m}$, $2.5-5\mu\text{m}$, $5-10\mu\text{m}$, $10-20\mu\text{m}$, $>20\mu\text{m}$. According to the shape, they may be classified into spheroid, triangle, square and strip-shaped. The cleanliness was calculated under the following formula.

$$I = \frac{\sum(Sn_i)}{N\pi B^2 D^2 / 16}$$

where

I — the number of the inclusions whose diameters are equivalent to B unit area;

B — the equivalent diameter of the inclusions, here $B=7.5\mu\text{m}$;

S_i — the average area of the inclusions of different grades;

n_i — the number of each kind of inclusions;

D — the diameter of the field of view. When the magnified multiple is 640,
 $D=300\mu\text{m}$;

N — the number of the field of view, here it's 100.

The average diameters of the different grades' inclusions are 1.25, 3.75, 7.5, 15 μm .

We did electron probing analysis of some typical inclusions, and got the shapes and components of these inclusions.

We made $\phi 5\text{mm} \times 50\text{mm}$ round bars to analyze their content of total oxygen. The analytical method is infra-red analysis (NACIS H99007).

Steel chips were got from the coil rod and analyzed of their soluble aluminums. The analytical method is ICP-MS (NACIS 99088). And it can measure out 0.0006% (6ppm) at least.

3 The Results and Analysis

3.1 The comparison of the inclusion

The following Table 1 was got through the contrast of the cleanliness.

Table 1 Statistical result of inclusions

Dimension Corp.	<2.5 μm	2.5-5 μm	5-10 μm	10-20 μm	>20 μm	Cleanliness ^①
Shougang	15.9	19.3	6.3	1.8	0	7.990952
International A Corp.	17	12.2	1.8	0.4	0.2	1.764307
International B Corp.	8.2	16.8	2.8	0	0	1.992495
Domestic A Corp.	13.8	11.8	2.8	0.2	0.2	2.678945

① The cleanliness is the average.

The cleanliness is one important index for the quality of the steel, it represents the number of the inclusions whose diameter equivalent to 7.5 μm . From the Table 1 and Figure 2, we can make conclusion that the amount of the inclusions from Shougang is larger and the size is bigger. The cleanliness of the coil rod of Shougang is 7.99 while the others are 1.76, 1.99 and 2.68 respectively. The main difference between Shougang and others is that the cleanliness of the Shougang is not good. So for them, the main goal now is to decrease the number and size of the inclusions. Along with much more attention is given, the cleanliness has improved evidently at present. The best cleanliness is 1.055 which has reached the international advanced level.

The following photos, components and corresponding spectrograms (Figure 3 to Figure 5) are some typical ones.

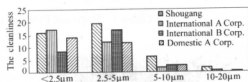


Figure 2 Comparison of the average number of the inclusions in the rod of each steelworks

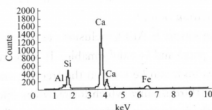
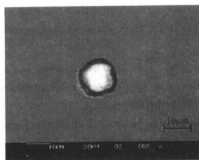


Figure 3 Shape and EDAX analysis of the typical inclusion 1

There are three main kinds of inclusions in the coil rod.

The first is calcium-aluminum borosilicate, as shown in Figure 3. In producing 72A, many corps deoxidized without using aluminum during the whole process. But the deoxidizing agent or iron alloy may contain aluminum, then produced aluminosilicate

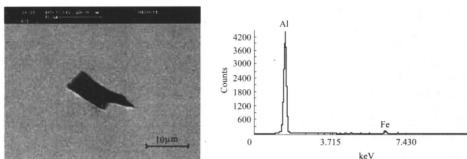


Figure 4 Shape and EDAX analysis of the typical inclusion 2

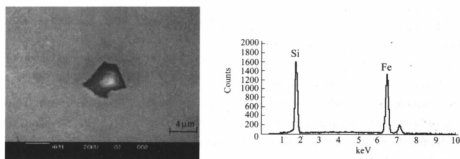


Figure 5 Shape and EDAX analysis of the typical inclusion 3

during deoxidation. This kind of inclusion could partly represent the amount of soluble aluminum. Adjusting the refining slag was one important way to make the inclusions deformable. Through experiment, K. Iemvra had made a conclusion that the slag system of $\text{CaO } 46\% - \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 2\% - \text{SiO}_2 \text{ } 47\% - \text{CaF}_2 \text{ } 15\%$ could make the inclusions get plastic and have a low melting point^[7].

The second is Al_2O_3 inclusion, as shown in Figure 4. This kind of inclusion has a high melting point and is indeformable. It's the main inclusion who causes the fractures when drawing, so it can be seen on the fracture surface of the broken wire.

The third is silica which forms when silicon deoxidation reacts, as shown in Figure 5.

In the inclusions of the coil rod from Shougang, the inclusions of the spheroid shape calcium-aluminium borosilicate have a big proportion. And their sizes are as large as $10\mu\text{m}$, even pure Al_2O_3 whose size is more than $10\mu\text{m}$ appeared, while the kind of inclusion will result in fracture.

The inclusions of some workshops that maturing in producing 72A are mainly silica, which were generated during silicon deoxidation reacted. These inclusions are comparatively small, their sizes are about $5\mu\text{m}$, and will not cause damage to the quality of steel.

In the ternary phase diagrams of $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, as shown in Figure 6, we can see

area ① which contains enriched silica is indeformable homogeneous inclusion; area ④ is two-phased area, and one of them is indeformable; area ② which contains enriched calcia and alundum has very strong ability of crystallization, so it's indeformable; area ③ is the area of deformable inclusions. The inclusions of Shougang are most in the area ②, their deformability is very feeble. It's essential to change the indeformable inclusions of area ② to deformable ones of area ③.

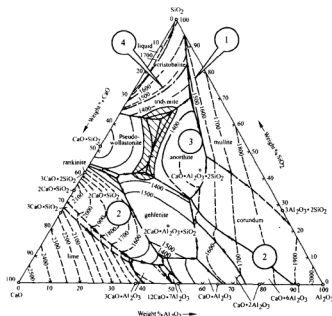


Figure 6 Inclusions of Shougang in the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ternary phase diagrams

3.2 The comparison of the total oxygen

The total oxygen is always a scale to measure the cleanliness of the steel, because the content of the oxygen is relevant to the number and size of the inclusions. In Figure 7, we can see not only the average diameter but also number of the inclusions have an increasing

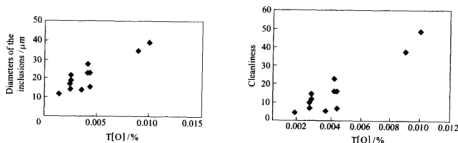


Figure 7 The relationship of the total oxygen content and the number and size of inclusions

trend according to the increment of the total oxygen. To reduce the inclusions, the content of the oxygen must be reduced.

From the contrast of the Table 2, we can see clearly the content of the total oxygen of the steel from Shougang is 0.0022%, which is a little more than the other corps. And now the level of the total oxygen has been improved greatly, the least content is 0.0012%. But there is still difficult to stabilize the level.

Table 2 The T[O] in 72A of different steelworks

Company	International A Corp.	Domestic A Corp.	International B Corp.	Shougang
T[O]/%	0.0018	0.0018	0.0012	0.0022

3.3 The contrast of the soluble aluminum (Table 3)

Table 3 The [Al]_s in 72A of the rod from different steelworks

Company	International A Corp.	Domestic A Corp.	International B Corp.	Shougang
[Al] _s /%	0.0006	0.0006	0.0006	0.0014

The soluble aluminum of the steel has a great influence on making the inclusions plastifying. As shown in Figure 8, the deformability of the inclusions is best when the content of Al_2O_3 is 20%. At the same time, the content of the soluble aluminum is below 0.0004% then the content of Al_2O_3 is about 20% in Figure 9. The relevant thermodynamics calculation of literature 2 approved this conclusion. The soluble aluminum should be controlled below 0.0004% to assure the best deforming exponential. So it is necessary to control the content of the soluble aluminum of the coil rod for reducing the damage caused by the inclusions.

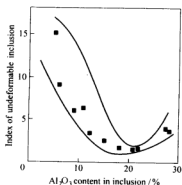


Figure 8 The relationship of deformable inclusion and Al_2O_3 content in inclusion

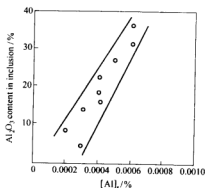


Figure 9 The relation of [Al]_s content and Al_2O_3 content in inclusion

Through the contrast of the content of the soluble aluminum from different companies, we can see that the 72A type of steel has a very high requirement for the soluble aluminum. The soluble aluminum content of the corps whose producing has been

matured is below 0.0006%, while that of Shougang is 0.0014% and the content of Al_2O_3 is mostly from 30% to 50%. We suggest they use the extremely low aluminum deoxidized agent and low ferro-silicon-aluminum to eliminate the source of the aluminum. Under the strict control, the content of the soluble aluminum is below 0.001% at present, and the relevant cleanliness of the coil rod is very good. The phenomenon of the broken wire in the process of drawing reduces sharply.

4 Conclusions and Suggestions

From the comparison and contrast of the cleanliness, soluble aluminum and the total oxygen of the 72A type of steel from different companies, we can conclude that cleanliness is the direct reason influencing the performance of the drawing of the coil rod. The ultimate cause for the broken wire is the high content of the soluble aluminum and total oxygen. The followings are some requirements and suggestions what we made:

(1) The content of the total oxygen should be further adjusted, the deoxidization intensity should be enhanced, in addition, the system of the steelmaking be regulated. Especially during the process of casting, the protective casting must be executed and the possibility of reoxidizing be decreased. The ultimate aim is to reduce the total oxygen to 0.002% in order to reduce and minimize the inclusions. Finally reach the critical size of resulting into the drawing fracture.

(2) Strictly to avoid deoxidizing with the use of aluminum. And strictly to control the aluminum content of all kinds of deoxidizing agent, slagging agent and calcium silk, so that deoxidize without aluminum during the whole process. Reducing the content of the soluble aluminum to 0.0004% should be ensured in order to make the inclusions turn to formable mostly. Then during drawing this kind of inclusion will deform, which will reduce the damage.

References

- 1 Yamada, Y., Shimazu S., Oki Y., Mizutani K. Wire rod for higher breaking strength steel cord. *Wire Journal International*, 1986, (4): 53-65
- 2 Xue Zhengliang. The thermodynamics of controlling the oxide inclusions of the high-carbon steel (82B). *Steelmaking*, 2002, 18 (2): 31
- 3 Hiroki Goto, Ken-ichi Miyazawa, Kazuaki. Effect of oxygen content on size distribution of oxides in steel. *ISIJ International*, 1995, 35(3): 286-291
- 4 Baroux M., Mangel G. New steelmaking practices and quality improvements of tire cord wire rod. *Wire Journal International*, 1984, (4): 66-71
- 5 Maeda S., Soejima T., et al. Shape control of inclusions in wire rods for high tensile tire cord by refining with synthetic slag. In: 1989 *Steelmaking Conference Proceedings*; 379-385
- 6 Xue Zhengliang. Low ferro-silicon-aluminum and the control of the inclusions during steelmaking. *Iron Alloy*, 1999, (5): 148
- 7 Iemvra K., Ichihashi H., et al. Steelmaking process for high-carbon type cord steel. *Clean Steel*, 1986, 3: 160-165

低碳钢中硫的作用和控制

施 瑜 傅 杰 吴华杰

(北京科技大学)

摘 要:研究表明,在硫含量不大于 0.0050% 的范围内, Q345 实验钢晶粒尺寸随着硫含量的增加而增大;夹杂形状经轧制后由球形逐渐变为长条形和点链状。实验观察,在低硫含量的 Q345 实验钢中有纳米硫化物夹杂析出,降低硫含量对钢的强化具有有益作用。

关键词:低碳钢 晶粒尺寸 强化 硫化物

THE PROPERTIES AND CONTROL OF SULFUR IN LOW CARBON STEEL

Shi Yu Fu Jie Wu Huajie

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The results indicated that when the contents of sulfur is below than 0.0050%, the Q345 steel's grain size increase when the sulfur increasing. After rolling, these inclusions turn from ball-like shape to chain-like and dot-linked shapes. There are inclusions existing within nm in the experimental Q345 steel, the reduce in sulfur content is better for strengthening of the steel.

Keywords: low carbon steel grain size strengthen sulfide

1 引言

一般来说,硫是有害元素。在铁硫保持平衡时,硫在铁中的溶解度很小。对于低碳钢来说,由于含有锰,硫的溶解度进一步降低。在室温时,硫以硫化物夹杂的形式存在于固态钢中。

在大多数情况下,由于硫的有害作用,钢中对硫的含量限制很严。在普通质量的碳钢中,硫含量不大于 0.055%;在优质钢中,硫含量不大于 0.045%;在高级优质钢中,硫含量不大于 0.02%。

硫通过形成硫化物夹杂而对钢的力学性能产生影响。钢中的硫含量增加,使硫化物夹杂的含量增高,钢的范性和韧性降低;同时,钢材力学性能的方向性增大,钢的热加工性能变坏。硫对钢力学性能的影响,不仅和硫的含量有关,而且还和所形成的硫化物夹杂的颗粒大小、形状、分布,以及基体的组织有关。

在工业钢中,通过加入锰来避免钢中形成 FeS,以防止热脆。锰比铁对硫有较大的亲和力,所以钢液中硫与锰优先形成 MnS。钢中形成的硫化物的成分,随钢液中锰含量和硫含量的比值不同而变化。在一般工业钢中锰含量常为硫含量的 5~10 倍,使 FeS(六方晶系)为(Mn,Fe)S(立方晶系)所取代,从而防止硫所引起的热脆^[1]。

当钢中的含硫量小于 0.01% 时,就不足以形成连续的网状枝晶间夹杂物,但由于凝固

时硫会出现宏观偏析,所以不论在连铸时或铸锭时,在铸件的某些局部区域都会有杂质富集,因此在普通浇铸条件下即使钢中的硫含量小于0.002%,也会有较大的MnS夹杂在局部沉析出来。

硫化物对钢的强度的影响与其颗粒尺寸密切相关。当硫化物析出小到一定程度时,对钢强度的影响有一定的积极作用^[2,3]。北京科技大学赵增武等人得到的在传统工艺生产条件下生产的Q345钢的成分和力学性能如表1和表2所示^[4]。

表1 实验用钢的主要成分(%)

编 号	C	Si	S	P	Mn	Al
1	0.156	0.30	0.001	0.002	1.42	0.007
2	0.156	0.31	0.002	0.002	1.40	0.065
3	0.148	0.30	0.004	0.003	1.41	0.041
4	0.147	0.29	0.005	0.002	1.39	0.014
5	0.129	0.27	0.011	0.002	1.33	0.004

表2 Q345实验钢的力学性能表

编 号	[S]/%	σ_s /MPa		σ_b /MPa		δ /%		σ_s/σ_b	
		纵	横	纵	横	纵	横	纵	横
1	0.001	315	315	470	485	36	33	0.67	0.65
2	0.002	300	295	450	470	36	32	0.67	0.63
3	0.004	285	285	440	450	34	32	0.65	0.63
4	0.005	280	275	430	440	37	33	0.65	0.63
5	0.011	275	270	425	435	37	34	0.65	0.62

由表1和表2可见,当[S] \leq 0.005%时,随[S]升高,钢的 σ_s 及 σ_b 降低,且各向异性程度升高,本文进一步研究[S]对钢性能的作用机理。

2 实验材料和方法

实验是在如表1所示的传统工艺轧制产品Q345钢种上进行的。实验用Q345低碳锰钢按照硫含量的不同,分别取小块热轧试样,经磨样、抛光、侵蚀等,然后进行组织观察、夹杂物和析出物的分析。

采用光学显微镜进行金相组织分析。光学显微镜使用了图像分析仪LEICA Q500和LEICA Me4AF型金相显微镜。析出分析是在北京科技大学校内进行的,所用的设备型号是Cambridge电镜分析仪。透射电镜分析是在北京有色金属研究院内进行,所用的设备为日本电子株式会社生产的JEM2000FX透射电镜仪。

3 实验结果及讨论

实验用钢为Q345,它们的硫含量不同。随着硫含量的变化,对应的组织变化也很显著。图1和图2分别为上述2号和5号Q345钢的金相组织。



图1 2号500倍光学显微镜下的金相组织

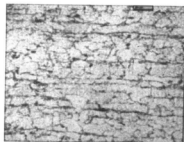


图2 5号500倍光学显微镜下的金相组织

由图1和图2得出,Q345实验用钢的金相组织是铁素体和珠光体,典型结构是由片状珠光体和多边形铁素体组成;铁素体和珠光体都被拉长,珠光体的量约占20%~30%,铁素体的量约占80%~70%;同时,热轧钢板的带状组织形态也清晰可见。

根据获得的金相照片,测量对应的晶粒大小。晶粒度的测定参照YB/T 5148—93《金属平均晶粒度测定方法》进行,采用直线截点法。

用上述方法对Q345钢的金相照片进行测量,所得到的平均晶粒大小和对应的晶粒度如表3所示。

表3 Q345钢随着硫含量增加其晶粒度和晶粒尺寸的变化

编 号	1	2	3	4	5
晶 粒 度	10.44	10.30	10.06	9.60	9.16
晶粒尺寸/ μm	8.6	9.0	9.8	11.5	13.4

由表3可以看出,Q345钢的晶粒尺寸随着钢中硫含量的增加(1→5)而增加,即晶粒度级别变小。Q345钢中夹杂物的成分及大小随着其硫含量的变化,变化也比较显著。图3和图4为钢中析出物的扫描电镜照片。

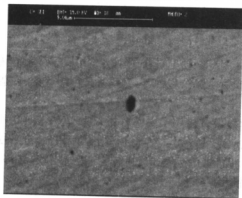


图3 1号硫样的扫描电镜图

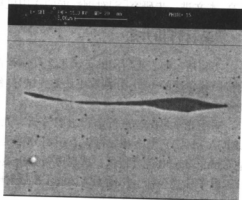


图4 5号硫样的扫描电镜图

通过能谱观察到以上含硫低碳钢中,析出物均是硫化物。从图3和图4中可以清晰地观察到,随着硫含量的增加,钢中硫化物尺寸变大,形状由点状变为沿轧制方向拉长的纺

锤状。

1号、2号钢中硫含量较低(0.001%、0.002%),析出的硫化物尺寸较小($<1\mu\text{m}$)。为了更清楚地分析这些细小的析出物,进一步做了萃取复型试样,用透射电镜分析,观察到有纳米级硫化物的析出,如图5~图8所示。

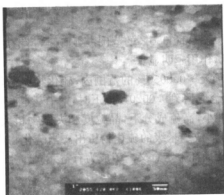


图5 1号试样的透射电镜图

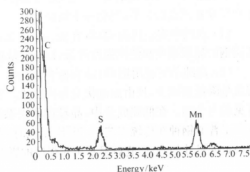


图6 1号试样的能谱图



图7 2号试样的透射电镜图

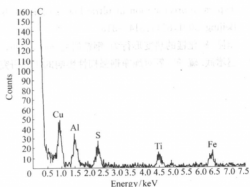


图8 2号试样的能谱图

在1号、2号试样中分别存在纳米级的硫化物析出,尺寸在40~50nm左右。通过能谱初步观察到纳米析出物是硫化锰,或是以铝、钛氧化物为核心的复杂硫化物,对于具体的成分,还有待用其他的仪器和方法确认。能谱分析中产生的碳和铜是由于透射电镜的试样制备中采用了碳复型的方法,而试样是放在铜网上进行测试的,所以在成分分析里面大量出现上述两种元素。

观察表明,硫化物析出细化,晶粒细化,使得 σ_s 、 σ_b 增加。随着硫含量的增加,钢中硫化物夹杂的数量、尺寸都在增加。在硫含量低于0.0030%左右时,钢中没有较大尺寸的硫化物夹杂。而在硫含量高于0.0040%时,能发现较多的尺寸较大的硫化物夹杂。沿轧制方向上的硫化物大多数为长条状,而垂直于轧制方向上的硫化物大多数为球状,这种形态是在轧制过程中形成的。纵向上长条状的硫化物如果相距很近或者连接在一起,可以使裂纹容易

扩展沟通,应力更容易集中,在外力的作用下,易与周围的基体发生脱落;而横向上球形的硫化物均以单个状态存在。

4 结论

本文通过对实验用钢 Q345 金相组织的研究,定性分析了低碳钢中硫含量与晶粒度、析出物尺寸及强度的关系,得到如下结论:

(1) 高纯净实验用钢 Q345 在硫含量为 0.0010%~0.0050% 的范围内,随硫含量增加,低碳钢的屈服强度和抗拉强度降低,且硫含量越低,作用越明显。

(2) 高纯净实验用钢 Q345 在硫含量为 0.0010%~0.0050% 的范围内,硫化物夹杂随硫含量降低而减少,且由点链状变为颗粒状。当硫含量降到 0.0020% 以下时,钢中基本没有可见的夹杂物。在低硫成分中,晶粒度和夹杂物细小,高硫成分下,晶粒度和夹杂物粗大。发现了普通钢种在传统工艺下,当[S]很低时,也可形成纳米级的硫化物析出。当硫化物小到一定的尺寸的时候,它就显示出对强度的影响,从而在一定意义上硫成为有益元素。

参考文献

- 1 刘冀琼. 钢铁冶金学(第二册). 北京:冶金工业出版社,1992,169~180
- 2 Liu Delu, Fu Jie, Kang Yongling, Huo Xiangdong, Wang Yuanli, Chen Nanjing. Oxide and sulfide dispersive precipitation in ultra-low carbon steels. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2001, 8(4): 314~315
- 3 崔昆. 硫化锰的热变形行为. 钢铁研究学报, 1996, (8): 12~14
- 4 赵增武. 硫、氮、氧对纯净钢强韧性影响的实验研究: [硕士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2001

含氮不锈钢冶炼工艺研究

李京社 王忠诚 薛颖健 王盛林

(北京科技大学)

马绍弥 葛作潮 吴元桥

(浙江亚达科技集团)

摘要:含氮不锈钢已经在国内外引起了越来越多人的注意。氮可以代替部分昂贵金属镍,从而降低不锈钢冶炼成本。本实验将通过向钢液吹入氮气、加入含氮合金的方法,提高钢中的氮含量,进行含氮不锈钢冶炼工艺试验。

关键词:不锈钢 氮气 含氮铁合金

PROCESS RESEARCH ON CONTAINED NITROGEN STAINLESS STEEL

Li Jingshe Wang Zhongcheng Xue Yingjian Wang Shenglin

(University of Science and Technology Beijing)

Ma Shaomi Ge Zuochao Wu Yuanqiao

(Yada Science and Technology Corporation, Zhejiang)

Abstract: The contained nitrogen stainless steel has got the more and more attractive, the element N can replace the expensive element Ni, to reduce cost of stainless steel production. Process experiments of stainless steel contained nitrogen are made by blowing Nitrogen gas or adding Fe-N alloy into liquid steel in order to increase $[N]\%$ of stainless steel.

Keywords: stainless steel nitrogen gas ferro-nitrogen

1 引言

人们对氮在不锈钢中的作用最感兴趣的是其在力学性能方面的表现。很多含氮钢和高氮钢的工作都是围绕氮的这一作用开展的,氮对不锈钢力学性能的影响突出表现为氮在显著提高不锈钢强度的同时,并不降低材料的塑性,这为研究高强高韧不锈钢提供了途径。此外,氮也提高了不锈钢的抗蠕变、疲劳、磨损能力。大量的实验数据表明^[1-3],在奥氏体不锈钢中,每加入 0.10% 氮,其强度提高约 60~100MPa。氮提高不锈钢的屈服强度主要有三个途径:固溶强化,晶粒细化,氮化物的弥散强化。

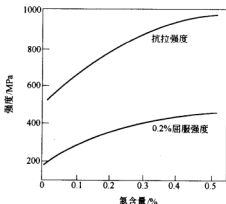


图1 氮对奥氏体不锈钢抗拉性能的影响

氮对钢的性能影响可概括为:

(1) 氮在不锈钢中主要是通过氮的固溶强化、氮化物的弥散强化和晶粒细化三种途径改善钢的性能。图1为氮对奥氏体不锈钢抗拉性能的影响。

(2) 氮可以提高奥氏体不锈钢和双相不锈钢的强度,而又不降低韧性,氮还能提高不锈钢的抗蠕变性能。

图2为目前国外高氮钢的生产途径,本研究选择常压下感应炉+钢液吹氮以及加含氮合金的办法冶炼高氮不锈钢。

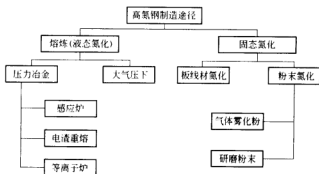


图2 高氮钢的生产途径

本研究工作选择常压下感应炉熔炼、熔池中吹氮和添加含氮合金的方法,进行高氮不锈钢冶炼工艺的研究。

2 钢液吸氮热力学分析

氮在钢液中可能以自由状态的氮原子 $[N]$ 或者以结合状态的氮化物 XN 存在。由热力学实践中可以得知,钢水吸氮是自发过程。

在 $Fe-N-2-3\cdots i\cdots n$ 多元系中,氮的溶解反应为:

$$\frac{1}{2}N_2=[N] \quad \Delta G^\circ = 3600 + 23.89T \quad (J/mol) \quad (1)$$

则:

$$\lg K_N = -\frac{188}{T} - 1.25$$

又因为:

$$K_N = a_N / (p_{N_2})^{1/2} = f_N [\%N] / (p_{N_2})^{1/2} \\ f_N [\%N] = K_N \sqrt{p_{N_2}} \quad (2)$$

整理后得:

$$\lg [\%N] = -\frac{188}{T} - 1.25 + \lg \sqrt{p_{N_2} / p^\circ} - \lg f_N \quad (3)$$

从式(2)可以看出,氮在钢液中的溶解度主要受温度,成分和气相压力的影响。由式(3)可知,只要求出 f_N 值, $[\%N]$ 也就迎刃而解了。

在一定的温度下, K 是不变的,这时钢液中氮的溶解度取决于气相中氮分压和钢液中

氮的活度系数。随着气相中氮分压的增加,钢液中氮的溶解度也增加,而当氮分压一定时,钢液中氮的溶解度与其活度系数有关,氮的活度系数的大小取决于钢液中氮元素之间、氮与其他元素之间的相互作用大小。

钢液中氮的活度系数可由下式计算得到:

$$\lg f_N = \sum_{i=1}^n e_i [\%j] \quad (4)$$

式中, j 为铁液中的其他元素,如氮、碳、铬等。表 1 为 J4 不锈钢冶炼的化学成分控制。

表 1 J4 不锈钢化学成分(%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Cu
≤0.10	≤0.7	9.0	≤0.03	≤0.09	15.0	0.8	≤0.2	1.0

将各成分及对应的相互作用系数代入式(4)得 $f_N = 0.15$, 再代入式(3)得到:

$$\lg [\%N] = -\frac{188}{T} + \frac{1}{2} \lg \left(\frac{p_{N_2}}{p} \right) - 0.425 \quad (5)$$

在 1600℃、氮分压 p_{N_2} 为 101.325 kPa 时,把 J4 的规格成分代入式(5),计算出氮在钢液中溶解度为 0.298。从计算结果可看出,在一般炼钢温度下,氮在 J4 中的溶解度(0.298)大于钢种的标准氮含量要求(0.2),即从冶金热力学上看,通过向钢液吹入廉价 N_2 ,而进行氮的合金化是可行的。

3 含氮不锈钢实验室热态试验

3.1 实验准备

本实验采用工业纯铁、电解锰、金属铬等,进行含氮不锈钢的实验室热态试验。试验装置如图 3 所示。

3.2 试验结果分析

3.2.1 第一次试验结果

本次试验采用钢液吹氮气方法向钢中增氮,吹氮时间分别为 1 号炉 21min, 2 号炉 20min。分析了两批共 10 个试样中的氮含量以及最终铝脱氧后的不锈钢中的锰和铬的含量。第一次试验结果如表 2 和图 4 所示。

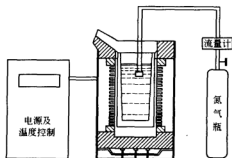


图 3 试验装置示意图

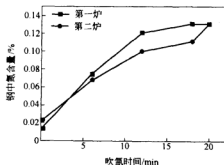


图 4 钢液氮含量随吹氮时间的关系曲线

表2 第一次试验(1、2炉)钢中氮、锰、铬含量的分析结果

时间/min	0		6		12		18		20(脱氧后)	
	1号	2号	1号	2号	1号	2号	1号	2号	1号	2号
氮含量	0.014	0.022	0.074	0.068	0.12	0.10	0.13	0.11	0.13	0.13
锰含量									9.03	9.01
铬含量									16.88	16.89

3.2.2 第二次试验结果

根据第一次试验结果,钢液吹氮增氮的效果不理想,钢中氮含量都在0.2%以下,与文献报道中的含氮不锈钢的氮含量相比偏低。因此,第二次试验采用添加含氮合金的方法,增加钢中氮含量,其余元素的控制基本不变。表3为第二次试验(3、4炉)的结果。

表3 第二次试验(3、4炉)钢中化学元素的分析结果(%)

炉次	C	Si	Mn	Cr	S	Ni	N
3号	0.081	0.15	7.39	12.52	0.0089	0.076	0.55
4号	0.059	0.14	14.32	15.35	0.014	0.12	0.38

从表3看出,采用含氮合金的方法对钢液增氮效率高于吹氮方法。但由于含氮合金价格较高,所以冶炼成本高于吹氮法。

3.2.3 试验结果分析

吹氮法钢中增氮的实际增氮量与理论计算的比较如表4所示。钢中实际氮含量低于理论计算的增氮量。

表4 钢中理论氮含量与实际氮含量的比较

炉次	吹氮时间/min	理论计算氮含量/%	实际氮含量/%
1号	21	0.2	0.13
2号	20	0.2	0.13

从含氮不锈钢冶炼工艺试验的结果看出:

(1) 吹氮开始之前,钢液中的含氮量(1、2炉)为:0.014%,0.022%,钢液中的氮含量随着吹氮时间的增加而增加;

(2) 钢液吸氮速度开始很快,随着吹氮时间的增加而慢慢地减小,前1、2炉试验不锈钢中氮含量只达到了0.13%,与文献报道中的含氮不锈钢的氮含量相比偏低;采用添加含氮合金的方法可以明显提高钢中的氮含量,但冶炼成本会增加。

(3) 试验炉次钢中的铬含量均高于J4标准不锈钢的铬含量15%;最终钢中锰含量控制与J4标准的9%基本相当。

由于本试验是在吹氮过程中即取钢样,钢样的氮含量分析结果并不能反映最后钢锭或钢材的氮含量,吹氮后的钢液由于在浇注、凝固等过程中温度、压力等条件发生变化,钢液中氮将有可能逸出,使得氮含量达不到标准要求。因此,必须采取措施防止氮在钢液浇注、凝固等过程中逸出,例如加速凝固、加压凝固等方法。

4 结论

通过实验室冶炼含氮不锈钢的试验,得到以下结论:

- (1) 向不锈钢钢液中吹入氮气进行氮合金化来获得含氮不锈钢是可行的;
- (2) 由于在本次试验中,氮气流量小于规定的氮气流量,其他一些热力学条件也与理论计算的有差别,所以导致不锈钢最终的氮含量小于规定的成分含量;
- (3) 采用添加含氮合金方法,钢液的增氮效率高于吹氮方法;
- (4) 在工业生产中,可以通过增大氮气流量、氮分压,以及添加含氮合金等方法,提高钢液的氮含量。另外在出钢时也应该采取一些措施来防止钢中氮的析出。

参考文献

- 1 李志斌,王立新,李国平. 高强度含氮不锈钢 0Cr19Ni10NbN 中板生产工艺研究. 太钢科技,2003,(1): 3~6
- 2 王建邦,张旭峰,靳红. 无铬镍不锈钢力学性能与成分的关系. 华北工学院学报,1992,(2):166~170
- 3 张仲秋,李新亚,等. 含氮不锈钢研究的进展. 铸造,2002,51(11):661~665

齿轮钢子钢号 20CrMnTiH3 开发研究

郭颖韬^{1,2} 翟正龙^{1,2} 刘建华¹ 成国光¹

(1 北京科技大学 2 莱钢集团有限公司)

摘要:对 50t 电炉—LF 精炼—连铸工艺生产齿轮钢子钢号 20CrMnTiH3 的生产工艺进行了开发研究,产品化学成分稳定,淬透性带控制在 HRC6~8,氧含量基本控制在 0.0025%以下,非金属夹杂物含量较低,一次热顶锻合格率 98.36%,复顶合格率达到 100%。

关键词:20CrMnTiH3 齿轮钢 开发

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF SUB-GRADE OF GEAR STEEL 20CrMnTiH3

Guo Yingtao^{1,2} Zhai Zhenglong^{1,2} Liu Jianhua¹ Cheng Guoguang¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Laiwu Iron and Steel Group)

Abstract:The production process of sub-grade of gear steel, 20CrMnTiH3, with 50t EAF—LF—CC was investigated and developed. Steel with stable chemical composition, hardenability band within HRC 6-8, oxygen content below 0.0025%, and low nonmetallic inclusion, were produced. The first hot heading qualified rate was 98.36%, and 2nd hot heading qualified rate was up to 100%.

Keywords:20CrMnTiH3 gear steel research

1 引言

20CrMnTiH 齿轮钢是国内用于制造各种工程机械、汽车、农用车等传动齿轮、齿轮轴材料中使用量最大的钢种,约占齿轮钢总量 60%以上,广泛用于机械、汽车、航空等行业。随着国内汽车、拖拉机行业的发展及开拓国际市场需要,解决小模数齿轮变形大、大模数齿轮心部硬度低、寿命低等问题,对齿轮钢质量提出了更高的要求,主要包括氧含量不大于 0.002%、淬透性带宽度由 HRC12 缩小到 HRC6 并按子钢号供货等^[1]。2000 年底齿轮专业协会与特钢协会成立的“齿轮钢贸易与质量监控协作网”,确定新的齿轮行业标准,在此情况下,20CrMnTiH 齿轮钢作为莱钢特钢厂的主导产品,为了提高市场竞争力,进行了 20CrMnTiH3 子钢号开发研究,并在生产中得到稳定顺行,为 50t 电炉、精炼和连铸生产顺行奠定了坚实基础。

2 产品的生产准备和主要技术要求

2.1 生产技术准备

为保证 20CrMnTiH3 化学成分与淬透性具有良好对应关系,对原生产工艺、质量进行了充分分析,针对较高洁净度、组织均匀性、窄淬透性能、氧含量在 0.0025%以下等,制定了

相关的工艺控制措施:

- (1) 对电炉过程碳、钛和铝等元素进行重点控制。
- (2) 将 VD 真空处理工艺调整为 LF 结束后控氮处理。
- (3) 连铸采用专用保护渣、结晶器液面自动控制、全过程保护浇铸、设计合理的冷却模型等。
- (4) 生产过程中及时根据成分控制情况与渗透性数据进行回归分析,寻找最佳的成分控制范围以指导生产。
- (5) 制定详细的操作要点并进行专题攻关,现场跟踪监督,使得 20CrMnTiH3 开发研究与生产更好结合。

2.2 生产技术内控要求

依据调研的技术要求、市场量、产品性能要适应较宽使用范围、成本最低化、保证连铸生产稳定顺行等,结合莱钢现状、工艺控制水平和组织管理水平,制定主要工艺技术如下:

- (1) 熔炼化学成分应符合表 1 规定。

表 1 熔炼化学成分(%)

钢 种	C	Si	Mn	Cr	Ti	P	S	Mo	Cu	Ni
20CrMnTiH3	0.18~ 0.23	0.17~ 0.37	0.88~ 1.15	1.05~ 1.35	0.040~ 0.080	≤0.035	≤0.035	≤0.05	≤0.20	≤0.30

- (2) 钢材氧含量控制目标不大于 0.0025%。
- (3) 末端淬透性符合表 2 规定(正火 900~920℃,淬火 880±5℃)。

表 2 末端淬透性标准要求

钢 号	J9	J15
20CrMnTiH3	32~38HRC	26~33HRC

- (4) 钢材非金属夹杂物按 GB/T 10561—1989(ASTM 标准评级图)检验,应符合如下要求:A≤2.5 级,B≤2.5 级,C≤2.0 级,D≤2.5 级。

- (5) 钢材奥氏体晶粒度按 YB/T 5148—1993 测定,应细于或等于 6 级。

- (6) 经酸浸后的低倍检验试片上不得有肉眼可见的缩孔、裂纹、气泡、夹杂、翻皮、白点及有害杂物,低倍组织应符合表 3 规定。

表 3 低倍组织标准要求

级 别	一般疏松	中心疏松	偏析
≤	3 级	3 级	3 级

- (7) 热顶锻检验按照标准取 3 支加倍取样检验,每炉取 6 支,热顶锻后试样侧面用肉眼观察不得有裂纹、扯破、折叠或气泡。

- (8) 钢材尺寸外形、表面质量、试验方法、检验规则、包装等执行 LGJX 033—2001 技术协议,并参照 GB/T 5216—85 有关规定执行。试制过程严格执行试制操作要点。

- (9) 钢材应加工良好,表面不得有裂纹、折叠、拉裂、结疤和夹杂及其他对使用有害的缺陷。

3 试制工艺路线

精料(热装 30%铁水+10%HBI+废钢)→50t 超高功率电炉→偏心炉底出钢→出钢加

合成渣并合金化→LF精炼→喂铝线、钛芯线→连铸保护浇铸→热送 $\phi 650 \times 1/\phi 550 \times 2$ 轧制 $\phi 70 \sim 130\text{mm}$ 圆钢坯→酸洗精整→检验→判定→计量→入库。

4 生产工艺特点

生产工艺特点如下:

(1) 采用精料方针,提高钢的洁净度,主要是配加 30%热装铁水+10% HBI,保证残余有害元素最低化^[2]。

(2) 电炉冶炼全程造泡沫渣操作,控制终点碳不小于 0.12%。

(3) 偏心炉底无渣出钢、出钢过程包内加入合成渣、硅锰预脱氧、控制钢包合金化到 LF 取样分析主要化学成分元素进入标准要求下限。

(4) 精炼渣碱度大于 2.8,白渣保持时间大于 20min^[3]。

(5) 控制化学成分在较窄范围,碳、锰、铬、钛元素符合要求。

(6) 喂铝线终脱氧,喂钛芯线保证钛元素控制稳定并炉中定氧。

(7) LF 后控氩处理,出钢温度控制在 1580℃以下。

(8) 定期优化分析化学成分与淬透性关系,指导生产改进提高。

(9) 连铸用原材料严格干燥,低温快注,全程保护浇铸,选用并优化二冷配水模型。

(10) 严格钢锭、钢坯、成材加热、轧制、精整、酸洗、修磨等过程管理,严格规范取样、检验制度。

5 工艺质量的研究控制

5.1 化学成分与淬透性带

为保证该钢种淬透性最窄和最佳,确立合适化学成分范围是关键,参照 20CrMnTiH 齿轮钢生产经验,结合调研资料,按照中国齿轮钢协会制定的行业标准中规定的回归方程进行成分与性能回归分析,并在此基础上确立了成分内控范围,化学成分控制在窄而合理搭配范围,为实现窄淬透性带在 HRC6~7 范围,满足 20CrMnTiH3 提供良好基础。

统计分析 122 炉 20CrMnTiH3 生产情况如下:化学成分 100%符合国标成分要求,其中满足齿协 20CrMnTiH3 子钢号标准成分符合率为 81.23%,达到预期突破 80%目标。按照班组统计分析结果(表 4)综合看,电炉出钢成分控制极大影响精炼成分,电炉出钢控制成分进入规格下限为精炼创造更好条件十分重要。20CrMnTiH3 化学成分、淬透性控制情况如表 5 和表 6 所示。

表 4 4 个作业班生产情况统计

班	炉数	成分符合率/%	成分不符原因	淬透性符合率/%	均符合 20CrMnTiH3 比例/%
甲	32	96.88	钛超 1 炉	90.63	87.80
乙	34	91.18	碳 2、钛 1	88.23	80.45
丙	25	92.00	碳 1、钛超 1	88.00	80.96
丁	31	90.32	碳 1、钛 1、磷 1	83.87	75.76
合计	122	92.62	9	87.70	81.23

表 5 20CrMnTiH3 化学成分

元 素	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	W	Ti
均 值	0.198	0.967	0.250	0.0157	0.0114	1.152	0.0477	0.10	0.0015	0.0015	0.067
最 小	0.18	0.93	0.22	0.009	0.004	1.10	0.03	0.06	0.001	0.001	0.049
最 大	0.22	1.02	0.31	0.024	0.020	1.30	0.08	0.15	0.01	0.011	0.083

表 6 淬透性控制情况

淬 透 性	标准要求(HRC)	平 均	最 小	最 大
J9	32~38	36.33	32	38
J15	26~32	28.42	26	33

统计结果表明,化学成分全部符合标准要求且能稳定控制在较窄范围,碳元素在 0.19%~0.21%炉次占 96.72%,残余有害元素低,工序控制能力强,淬透性 87.70%炉次符合 20CrMnTiH3。最好班组分符合率 96.88%,淬透性符合率 90.63%,说明设计化学成分与淬透性之间关系合理,适应生产稳定的技术要求。

5.2 晶粒度的控制

20CrMnTiH3 齿轮钢按 YB/T 5148—1993 测定钢材奥氏体晶粒度要求细于或等于 6 级,说明齿轮钢控制晶粒度也很重要^[4]。目前细化晶粒的主要手段是在钢中加入铝、钛、钒、硼、铌等元素与钢中的氧、氮、碳形成氧化物、氮化物或碳化物,在钢中以细小弥散的质点分布于晶界处以阻止晶粒长大,达到晶粒细化效果。根据 20CrMnTiH3 化学成分特点,确定通过控制钢中铝含量、钛含量细化晶粒,钢的晶粒度主要与钢中铝含量、钛含量密切相关,同时考虑对淬透性的影响控制钢中酸溶铝含量为 0.015%~0.030%、钛含量依据碳含量情况调整,基本上掌握“碳钛”差处于 0.11%~0.15%范围。为了将铝、钛含量稳定控制,采用了精炼过程炉中喂线方式。通过调整在线喂线机位置,及对喂线量、喂线速度和时机等的分析,使得铝、钛元素收得率较炉中加入铝粒、钛铁方式稳定提高,钢水成分控制稳定、均匀。两种加铝和钛工艺的效果比较如表 7 所示。统计 122 炉按 20CrMnTiH3 控制生产的晶粒度检验结果,晶粒度在 7.0~8.0 级,平均级别 7.8 级,说明晶粒度控制良好。

表 7 铝、钛加入方式效果对比

元 素	炉 数	平均收得率/%		喂线后提高/%
		加铝粒、钛铁方式	喂线方式	
铝	122	44.6	72.3	27.7
钛	122	56.8	76.6	19.8

5.3 低倍组织的控制

为了使钢的低倍组织达到技术要求,加强了在精炼工位的吹氩操作,提高了钢液的洁净度,均匀了化学成分,偏析有所改善。通过计算该钢种液相线温度确立了合适的浇铸温度,浇铸时要求过热度控制在 30℃以内。采用专用保护渣保护浇铸,低温快注,进一步优化二

冷配水模型,采用气雾冷却,从而使钢材的低倍缺陷大大降低。统计 122 炉低倍组织检验结果如表 8 所示。

表 8 低倍组织检验结果

检验项目	中心疏松	一般疏松	偏析
标准要求	≤3.0 级	≤3.0 级	≤3.0 级
检验均值	0.67	0.50	0.50
检验波动范围	0.5~1.0	0.5~0.5	0.5~0.5

5.4 钢的洁净度及氧含量控制

为了满足用户对钢材的洁净度及气体含量的要求,利用热装铁水,控制电炉冶炼终点碳;利用碳氧反应沸腾,促进钢中夹杂物和气体的上浮。通过流渣排除确保偏心底无渣出钢,LF 精炼后控氩处理,出钢时留钢、留渣,钢包内加入合成渣重新造渣,杜绝了氧化渣进入精炼工序,使钢液的洁净度提高有了保证^[2]。到精炼工位以后,通过强化前期预脱氧操作,对吹氩搅拌强度、钢中酸溶铝含量、炉渣碱度等控制,使钢的洁净度和气体含量达到较好水平。其中,47 炉 94 支检验试样非金属夹杂物和 88 炉气体含量如表 9 所示。检验结果表明,非金属夹杂物含量较低,气体含量基本上满足要求。

表 9 非金属夹杂物和气体含量控制

指 标	氧/%	氮/%	非金属夹杂物类型							
			A 细系	A 粗系	B 细系	B 粗系	C 细系	C 粗系	D 细系	D 粗系
标 准			≤2.5	≤2.5	≤2.5	≤2.5	≤2.0	≤2.0	≤2.5	≤2.5
实际范围	0.0014~ 0.0033	0.0055~ 0.0097	0.5~1.5	0.5~1.0	0.5~2.5	0.5~2.0	0.0~1.0	0.0~1.0	0.0~1.0	0.0~1.0
实际均值	0.00223	0.00765	0.59	0.51	1.18	0.72	0.33	0.25	0.24	0.27

从气体含量统计结果看,平均氧含量为 0.00223%,最低为 0.0014%,93.3%炉次氧含量在 0.0025%以下;平均氮含量为 0.00765%,最低为 0.0055%,89.2%炉次氮含量不大于 0.0080%。该结果表明铸坯中气体含量较低,且随生产工艺逐步稳定而明显降低。

5.5 表面质量及外观尺寸

统计 122 炉按热顶锻结果表明,一次热顶锻合格率 98.36%,复顶合格率达到 100%,用户使用反映良好,表明不仅产品性能优良,而且表面质量和外观尺寸符合标准要求。

6 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 采用热装 30%铁水+10% HBI 精料,经 50t UHP(EBT)电炉初炼—LF 精炼—连铸工艺生产的 20CrMnTiH3 齿轮钢,生产工艺合理、质量满足要求。

(2) 通过生产工艺优化,莱钢开发试产 20CrMnTiH3 钢,化学成分稳定控制,淬透性带在 HRC 6~8,钢中氧含量基本控制在 0.0025%以下,产品实物质量性能优良,质量稳定。

参 考 文 献

- 1 项程云,编. 合金结构钢. 北京:冶金工业出版社,1999;37
- 2 卢盛意,编著. 连铸坯质量,第2版. 北京:冶金工业出版社,2000;22
- 3 赵振刚,郑灿舜,纪明,等. LF+VD精炼工艺对齿轮钢氧含量的影响. 特殊钢,2002,23(1):49
- 4 蔡开科,程士富,编. 连续铸钢原理与工艺. 北京:冶金工业出版社,1995;56

钛氧化物冶金在非调质钢中的应用*

罗志涛 宋 波 王福明 杨 颖 杨占兵

(北京科技大学)

张旭红

(北京信息职业技术学院)

摘 要:从氧化物冶金的观点出发,利用扫描电镜研究了非调质钢加钛脱氧后钢液以及钢的凝固过程中夹杂的形貌、组成和尺寸,并考察了加钛前后钢的锻后组织变化。研究结果表明,钢液中钛的脱氧产物可成为硫化锰夹杂的形核核心,在凝固过程中形成细小、弥散分布的复合析出相。加钛后,钢的锻后组织基本上为针状铁素体,组织明显细化。

关键词:氧化物冶金 非调质钢 夹杂物 钛

THE APPLICATION OF TITANIUM OXIDE METALLURGY TO THE NONQUENCHED-TEMPERED STEEL

Luo Zhitao Song Bo Wang Fuming Yang Ying Yang Zhanbing

(University of Science and Technology Beijing)

Zhang Xuhong

(Beijing Information Technology College)

Abstract: The morphology, chemical composition and size of inclusions in the liquid and solid nonquenched-tempered steel deoxidized by Ti were investigated by using SEM. The results show that the deoxidation product of Ti in liquid steel can become the nucleus of MnS and form fine-distributed complex precipitates in the solidification of steel. After adding Ti in the steel, the acicular ferrite can be formed and the grain size becomes fine.

Keywords: oxide metallurgy nonquenched-tempered steel inclusions Ti

1 引言

非调质钢是在中碳钢中添加微量合金元素(如钕、钒、钛等)及通过控轧(锻)控冷,使之在轧(锻)后不经调质处理即可获得合金调质处理后所能达到的力学性能的一类钢种,主要应用于汽车行业^[1]。因为它省去了热处理工序(淬火和高温回火),是一类节能、高效、环保的“绿色钢材”。非调质钢的最大缺点是韧性较差。

有文献^[2]研究表明,钢中加入金属钛,通过控制条件,能在钢中产生弥散、细小的氧化钛颗粒。它们能起到作为有益形核质点、细化晶粒、提高钢材强韧性的作用,此即钛氧化物冶金。但目前其作用机理不甚清楚。

● 教育部博士点基金(No. 20030008010)。

本文针对汽车用非调质钢,在一定洁净度条件下,通过钢中加钛脱氧,研究钢中夹杂物析出行为及其热锻后的组织变化,改善非调质钢的韧性,为非调质钢中钛氧化物冶金的应用提供依据。

2 实验

通过真空熔炼,参照微合金非调质钢国家标准,得到实验所用原料,成分如表 1 所示。

表 1 非调质钢化学成分(质量分数/%)

C	Si	Mn	P	Ni	Cr	Al	S	O	N
0.35	0.20	1.45	0.016	0.03	0.05	0.002	0.045	0.0024	0.007

实验在高温钨丝炉内进行。将装有 400g 实验原料的氧化铝坩埚放入高温炉内,通电加热升温。炉内通氢气保护,用双铂铑(PtRh30-PtRh6)热电偶配合一台 DWK-702 精密温度控制仪控制炉温,控温精度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。钢料加热至 1600°C 熔化后,加入钛铁合金进行脱氧处理,然后保温孕育 300s 取样,随后钢液断电随炉冷却。温度降至 1200°C 时,取出坩埚淬火,得 1200°C 淬火试样。

熔炼的钢样经加工、清洗处理后制成金相样,用配有能谱仪的扫描电子显微镜对夹杂物进行成分分析并观察形貌。用金相显微镜观察 1200°C 淬火锻后组织。

3 实验结果与分析

3.1 钢液中夹杂物形貌和组成

利用扫描电镜(SEM)与能谱仪(EDS),对 1600°C 试样中的夹杂物进行形貌和组成分析。未加钛的原始样中夹杂主要为硫化锰夹杂,如图 1 所示。硫化锰夹杂形状各异,尺寸较大,观察发现最大直径超过 $5\mu\text{m}$ 。

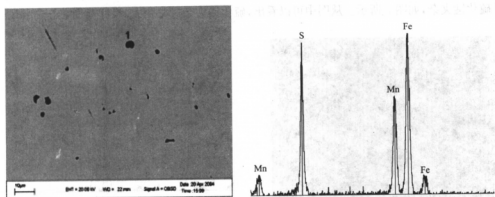


图 1 原始样中夹杂物的形貌及组成(1号夹杂)

加钛后(0.02%钛)试样中的夹杂物主要为单一硫化锰夹杂以及氧化铝、氧化钛和硫化

锰的复合夹杂,如图 2 所示。从图 2 可以看出,加钛后夹杂物尺寸明显变小,大部分夹杂尺寸小于 $2\mu\text{m}$,形状变为球形。钛氧化物夹杂上均有硫化锰析出。部分硫化锰由于没有足够的氧化物夹杂作为形核核心而单独析出。

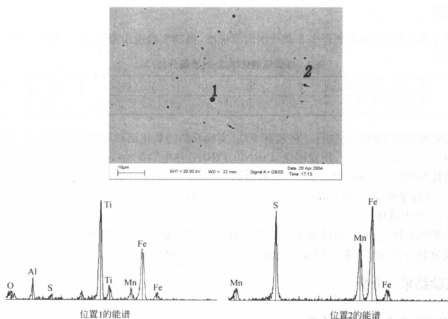


图 2 加钛后(0.02%钛)钢液中夹杂物的形貌与组成

3.2 凝固过程中钢中夹杂物形貌和组成

未加钛的钢液从 1600°C 炉冷到 1200°C 后,取出坩埚试样淬火。淬火试样中夹杂物主要是硫化锰夹杂,如图 3 所示。从图中可以看出,硫化锰夹杂尺寸变大,尺寸范围在 $5\sim 6\mu\text{m}$ 。

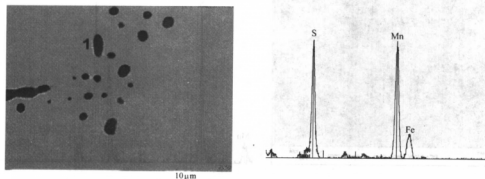


图 3 未加钛的钢的凝固过程中夹杂物的形貌与组成(1号夹杂)

同样,加钛(0.02%钛)钢液从 1600°C 炉冷到 1200°C 后,取出坩埚试样淬火。淬火试验

中夹杂物主要是单一硫化锰夹杂与氧化钛、氧化铝、硅酸盐和硫化锰复合夹杂,如图4所示。比较图3和图4可以看出,加钛后夹杂物明显变小,尺寸范围在 $2\sim 3\mu\text{m}$,形状变为球形。

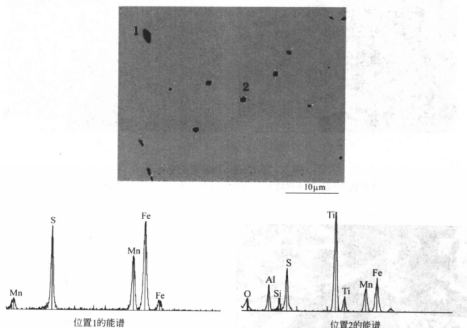


图4 加钛后(0.02%钛)钢凝固过程中夹杂物的形貌与组成

综上所述,非调质钢中加微量的钛可形成有效的硫化锰析出的核心。钢液中析出的氧化铝、氧化钛复合夹杂以及在钢的凝固过程中析出的氧化钛、氧化铝和硅酸盐复合夹杂均可成为硫化锰析出的核心。由于这些氧化复合夹杂尺寸细小,这样就有效地控制了硫化锰的尺寸和形态,使得钢中的夹杂呈弥散细小化。关于硫化锰在球形钛氧化物夹杂上析出文献[3]也有报道。

3.3 钢的锻后组织变化

实验比较了 1200°C 堆垛淬火试验加钛和不加钛对其组织的影响。所得钢样都经过如下的锻造工艺:锻造加热温度 1200°C ,终锻温度 950°C ,空冷(冷速约 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$),成为直径 10mm 棒材。棒材抛光后用3%的硝酸酒精溶液侵蚀,在金相显微镜下观察其微观组织形貌。

从图5可以看出,不加钛的钢样锻后组织是断续网状铁素体和珠光体;加钛后组织主要是针状铁素体、块状铁素体和少量的珠光体,组织明显细化。

图6显示,针状铁素体在夹杂物上形核长大,能谱分析表明该夹杂为含少量 MnS 、 TiN 的复合氧化物。说明非调质钢中加钛处理后,可形成弥散、细小分布的含钛复合氧化物,它们在凝固过程中成为 MnS 、 TiN 的形核核心,形成了 MnS 、 TiN 与氧化物的复合析出物,该析出物在相变过程中成为针状铁素体的形核核心,从而细化晶粒,改善了钢的性能。

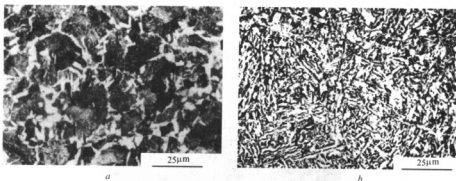


图5 加钛前后,钢的组织变化

a—未加钛,1200℃淬火样的锻后组织;*b*—0.02%钛,1200℃淬火样的锻后组织

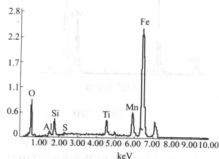
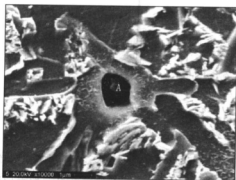


图6 复合夹杂物成为晶内铁素体的形核核心和夹杂物的组成

4 结论

通过以上研究得到以下结论:

- (1) 加钛后,钢中形成的含钛复合氧化物可以成为硫化锰的析出核心,使得大部分夹杂物形貌变为球形,尺寸明显变小。
- (2) 加钛后,在锻造工艺中含钛的复合氧化物可以成为针状铁素体的形核核心。
- (3) 加钛后,钢的锻后组织由断续网状铁素体基本变为针状铁素体,组织得到细化。

参考文献

- 1 方渝,司鹏程. 非调质钢的合金设计与热加工工艺及性能. 特殊钢, 1996, 17(4):23~27
- 2 Jin-ichi Takamura, Shozo Mizoguchi. Roles of oxides in steels performance. In: Proceedings of The Sixth International Iron and Steel Congress, Nagoya. ISIJ. 1990:591~597
- 3 Byun JS, Shim JH, Cho YW, Lee DN. Non-metallic inclusion and intragranular nucleation of ferrite in Ti-killed C-Mn steel. Acta Materialia. 2003, 51: 1593~1606

含钛不锈钢中 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 型夹杂物 形成条件的热力学分析*

郑宏光 陈伟庆

(北京科技大学)

摘 要:利用热力学数据计算了 321 不锈钢中 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 型夹杂物的形成条件。计算结果表明, $[\text{Ca}] \geq 0.0011\%$, $[\text{Ti}] \geq 0.04\%$ 可形成 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 型夹杂物, 与实验值基本相符。还原 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 夹杂物中的 SiO_2 所需要的 $[\text{Al}] \geq 0.008\%$, 也与实验值基本相符。

关键词: 不锈钢 夹杂物 钙钛矿 热力学

THERMODYNAMIC CALCULATION OF FORMATION CONDITION OF $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ TYPE INCLUSION IN Ti BEARING STAINLESS STEEL

Zheng Hongguang Chen Weiqing

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Formation condition of $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ type inclusion in 321 grade was calculated by thermodynamic data. The results showed that forming condition of $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ type inclusion was $[\text{Ca}] \geq 0.0011\%$, $[\text{Ti}] \geq 0.04\%$, which is consistent with the experimental result. Reducing SiO_2 in $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ inclusion needs $[\text{Al}] \geq 0.008\%$ in 321 steel, which is consistent with the experimental result also.

Keywords: stainless steel inclusion $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ thermodynamic

1 引言

在研究 321 不锈钢中夹杂物和浸入式水口结瘤机理时发现^[1], 冶炼过程中, 喂钛线前钢中氧化物夹杂的类型主要有 CaO-SiO_2 、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 等, 喂钛线后, 这些夹杂物全部转变为 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 型夹杂物(包括 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2\text{-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), 这是 321 不锈钢中的主要夹杂物。在连铸过程中, 这类夹杂物沉淀附着在浸入式水口内壁, 形成浸入式水口 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 型结瘤。本文在实验室研究的基础上, 对 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 型夹杂物的形成条件进行了热力学计算, 并对比实验数据进行了分析。

2 321 不锈钢中锰、硅、铝、钛脱氧平衡

表 1 给出了计算采用的 321 不锈钢液的化学成分。表 2 列出了相关的热力学数据, 表 3 列出了计算所采用的相互作用系数 e_i^j 值。吉布斯自由能($\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q$)的计算能

够判断反应发生的方向及达到平衡的状态。通过计算得到 1873K 321 不锈钢液中 [Mn]、[Si]、[Al]、[Ti] 脱氧反应的吉布斯自由能, 结果表明, 321 不锈钢中这四个元素脱氧能力从强到弱的排序为: $Ti > Al > Si > Mn$ 。

表 1 计算采用的 321 不锈钢液的化学成分(%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Al	O
0.03	0.6	1.0	0.020	0.003	18.0	9.0	0.23	0.015	0.003

表 2 部分相关的热力学数据 ΔG° (J/mol)^[2-4]

$[Si] + 2[O] = SiO_{2(s)}$	$\Delta G^\circ = -576440 + 218.2T$
$[Mn] + [O] = MnO_{(s)}$	$\Delta G^\circ = -288200 + 129.3T$
$[Ca] + [O] = CaO_{(s)}$	$\Delta G^\circ = -645000 + 148.7T$
$3[Ti] + 5[O] = Ti_3O_{5(s)}$	$\Delta G^\circ = -1755941 + 569.86T$
$2[Al] + 3[O] = Al_2O_{3(s)}$	$\Delta G^\circ = -1202210 + 387T$

表 3 1873K 时钢液中各元素的相互作用系数^[2-4]

i/j	Si	Mn	Cr	Ni	Al	O	Ti
Si	0.103	-0.0146	-0.0003	0.005	0.058	-0.119	0.040
Mn	-0.0442	0	0.0039	-0.0072		-0.083	
Ca	-0.096	-0.007	0.020	-0.044	-0.072	-1290	
Al	0.056		0.012	-0.0173	0.043	-1.98	0.004
O	-0.066	-0.021	-0.052	0.006	-1.17	-0.20	-0.6
Ti	0.065	-0.043	0.016	0.011	0.004	-3.4	0.023

3 321 不锈钢中 $CaO \cdot TiO_2$ 型夹杂物的形成

3.1 $CaO \cdot SiO_2$ 夹杂物的生成

钢中加入 Ca-Si 合金后, 按反应式(1)生成 CaO:



$$K = \frac{a_{CaO}}{a_{[Ca]}a_{[O]}} = \frac{a_{CaO}}{f_{Ca}[\%Ca]f_O[\%O]}$$

式中 a_{CaO} ——CaO 的活度, 以纯物质为标准态, 取值为 1;

f_{Ca}, f_O ——分别为 $[Ca], [O]$ 的活度系数, 以 1% 稀溶液为标准态, 由下式计算得到:

$$\lg f_{Ca} = e_{Ca}^S[\%Si] + e_{Ca}^{Mn}[\%Mn] + e_{Ca}^{Cr}[\%Cr] + e_{Ca}^{Ni}[\%Ni] + e_{Ca}^O[\%O]$$

$$\lg f_O = e_O^S[\%Si] + e_O^{Mn}[\%Mn] + e_O^{Cr}[\%Cr] + e_O^{Ni}[\%Ni] + e_O^O[\%O]$$

计算结果表明, 当 $[Ca] \geq 0.0011\%$ 就能在 321 不锈钢中形成 CaO。这与实验结果基本相符。

由于 321 不锈钢精炼过程中采用 Fe-Si 做还原剂, 钢液中存在大量 SiO_2 夹杂物。生成的 CaO 与钢液中的 SiO_2 结合, 形成 $CaO \cdot SiO_2$ 夹杂物:



3.2 $CaO \cdot TiO_2$ 夹杂物的形成

计算得到 321 不锈钢液中加入钛后, 钛还原钢中的 $CaO \cdot SiO_2$ 夹杂物生成 $CaO \cdot TiO_2$

型夹杂物。反应达到平衡时, $a_{[\text{Ti}]} = 0.095$, 相应的 $[\% \text{Ti}] = 0.04$ 。这表明, 321 不锈钢液中只要有少量的钛就能还原 SiO_2 , 生成氧化钛, 并与 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 夹杂物中的 CaO 结合形成 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 型夹杂物。反应式如下:



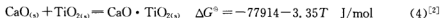
$$K = \frac{a_{\text{Ti}_3\text{O}_5} a_{[\text{Si}]}^{5/2}}{a_{[\text{Ti}]}^3 a_{\text{SiO}_2}^{5/2}} = \frac{a_{\text{Ti}_3\text{O}_5} f_{\text{Si}}^{5/2} [\% \text{Si}]^{5/2}}{f_{\text{Ti}}^3 [\% \text{Ti}]^3 a_{\text{SiO}_2}^{5/2}}$$

式中, $a_{\text{Ti}_3\text{O}_5}$ 以纯物质为标准态, 取值为 1.0。根据 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 夹杂物的成分, 查 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - Al_2O_3 三元渣系等活度图^[9], 得到 $a_{\text{SiO}_2} = 0.02$ 。 f_{Ti} 和 f_{Si} 分别为 $[\text{Ti}]$ 、 $[\text{Si}]$ 的活度系数, 以 1% 稀溶液为标准态, 由下式计算得到:

$$\lg f_{\text{Ti}} = e_{\text{Ti}}^{\text{Si}} [\% \text{Si}] + e_{\text{Ti}}^{\text{Mn}} [\% \text{Mn}] + e_{\text{Ti}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}] + e_{\text{Ti}}^{\text{Ni}} [\% \text{Ni}] + e_{\text{Ti}}^{\text{O}} [\% \text{O}] + e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} [\% \text{Ti}]$$

$$\lg f_{\text{Si}} = e_{\text{Si}}^{\text{Si}} [\% \text{Si}] + e_{\text{Si}}^{\text{Mn}} [\% \text{Mn}] + e_{\text{Si}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}] + e_{\text{Si}}^{\text{Ni}} [\% \text{Ni}] + e_{\text{Si}}^{\text{O}} [\% \text{O}] + e_{\text{Si}}^{\text{Ti}} [\% \text{Ti}]$$

生成的氧化钛与 CaO 结合生成钙钛矿 ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$)。在热力学上 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 是很稳定的相, 很容易在钢中形成。反应式为:



3.3 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ - Al_2O_3 夹杂物的形成

如果在钢液中加入钛之前, 加入了铝, 铝也会还原 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 夹杂物中的 SiO_2 。反应式为:



$$K = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3} a_{[\text{Si}]}^{3/2}}{a_{[\text{Al}]}^2 a_{\text{SiO}_2}^{3/2}} = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3} f_{\text{Si}}^{3/2} [\% \text{Si}]^{3/2}}{f_{\text{Al}}^2 [\% \text{Al}]^2 a_{\text{SiO}_2}^{3/2}}$$

式中, a_{SiO_2} 同上, 取值为 0.02; Al_2O_3 的活度以纯物质为标准态, 取值为 1.0; f_{Al} 和 f_{Si} 分别为 $[\text{Al}]$ 、 $[\text{Si}]$ 的活度系数, 以 1% 稀溶液为标准态, 由下式计算得到:

$$\lg f_{\text{Al}} = e_{\text{Al}}^{\text{Si}} [\% \text{Si}] + e_{\text{Al}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}] + e_{\text{Al}}^{\text{Ni}} [\% \text{Ni}] + e_{\text{Al}}^{\text{O}} [\% \text{O}] + e_{\text{Al}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}]$$

$$\lg f_{\text{Si}} = e_{\text{Si}}^{\text{Si}} [\% \text{Si}] + e_{\text{Si}}^{\text{Mn}} [\% \text{Mn}] + e_{\text{Si}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}] + e_{\text{Si}}^{\text{Ni}} [\% \text{Ni}] + e_{\text{Si}}^{\text{O}} [\% \text{O}] + e_{\text{Si}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}]$$

计算得到 321 不锈钢液中铝与夹杂物中 SiO_2 反应达到平衡时, $a_{[\text{Al}]} = 0.01$, 相应的 $[\% \text{Al}] = 0.008$ 。计算结果表明, 钢中少量的铝就能还原 SiO_2 生成 Al_2O_3 , 可使钢中 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 夹杂物转变为 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物。

现场条件下, 由于反应时间相对较短, 铝可以还原部分含 SiO_2 的夹杂物。这时, 钢中再加入钛, $[\text{Ti}]$ 和 $[\text{Al}]$ 会同时还原夹杂物中的 SiO_2 , 生成 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ - Al_2O_3 型夹杂物。

有关研究表明^[10], $[\text{Ti}] < 0.4\%$, 形成的是 Ti_3O_5 。

归纳上述计算结果, 可以画出计算得到的

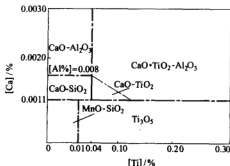


图1 1873K, 321 不锈钢液中钙、钛、铝含量与夹杂物类型的关系(平衡计算)

平衡条件下 321 不锈钢液中钙、钛、铝含量与夹杂物类型的关系,如图 1 所示。

4 讨论

将上述计算结果与实验结果^[1]作对比,可以看出,形成 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 型夹杂物需要的钙、钛、铝含量的计算值应分别大于 0.0011%、0.04% 和 0.008%,与实验值基本相符。

现场条件下,当 $[\text{Al}] > 0.01\%$ 时, $[\text{Al}]$ 能与炉渣或包衬中的 MgO 发生反应^[11],钢中钛也能还原 MgO 。生成的 $[\text{Mg}]$ 还原钢中含 SiO_2 的夹杂物后,又与 Al_2O_3 夹杂物反应生成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,并与 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 结合形成 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2\text{-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物。

5 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 热力学计算结果表明,321 不锈钢中钛、铝、硅、锰 4 个元素脱氧能力从强到弱的排序是: $\text{Ti} > \text{Al} > \text{Si} > \text{Mn}$ 。

(2) 计算得到反应达到平衡时,形成 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 型夹杂物需要的 $[\text{Ca}] \geq 0.0011\%$, $[\text{Ti}] \geq 0.04\%$,与实验值基本相符。

(3) 计算得到还原 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 夹杂物中 SiO_2 需要 $[\text{Al}] \geq 0.008\%$,与实验值基本相符。

参考文献

- 1 Zheng Hongguang, Chen Weiqing, Hu Yuting. Study on clogging mechanism and inclusion control in Ti stabilized stainless steel production. In: AISTech2004 Conference Proceeding-Vol. 1, AIST, Nashville, TN, USA, 2004: 937~945
- 2 Turkdogan ET. Physical Chemistry of High Temperature Technology. New York: Academic Press, 1980: 1~26
- 3 Elliot JF, Gleisner M, Ramkrishna V. Thermchemistry for Steelmaking, Vol. 2. Addison-Wesley Publishing Company, Reading Massachusetts, 1963
- 4 Chase WM, Curnutt JL, Prophet H, McDonald RA, Syverud AN. J. Phys. Chem. Ref. Data 4, 1975, 1
- 5 Sigworth GK, Elliot JF. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys. Metal Science, 1974, 8: 298~310
- 6 Toge T, Watanabe T. The deoxidation ability of silicon in molten stainless steel. Transaction of Iron and Steel Institute of Japan, 1975, 15: 580~588
- 7 Knacke O, Kubachewski O, Hesselman K. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Berlin, Germany: Springer Verlag, 1991: 2095
- 8 Ariyo C, Holappa L. A Critical Literature Survey on the Deoxidation Parameters of Boron and Titanium, Report TTK-V-B73. Finland: Helsinki University of Technology, 1992: 33~41
- 9 陈家祥, 编著. 炼钢常用图表数据手册. 北京: 冶金工业出版社, 1984
- 10 Kojima Y, Inoue M, Ohi J. Arch. Eisenhüttew, 1969, 40: 667
- 11 Mizuno K, Todoroki H, Noda M, Tohge T. Effects of Al and Ca in ferrosilicon alloys for deoxidation on inclusion composition in Type 304 stainless steel. Iron and steel maker, 2001, (8): 93~101

含硼低碳钢的高温延塑性研究

李文英 陈伟庆 袁辉 李永东

(北京科技大学) (首钢技术研究院)

摘 要:使用 Gleeble-1500 热模拟机测定了不同硼含量的低碳钢试样的热塑性。结果表明,其他成分相当,硼含量为 0.01% 的试样,在 900~1300℃ 的热塑性较差,其断面收缩率仅在 23%~39% 之间;在 1100~1300℃ 温度范围内,含硼 0.0029% 试样的热塑性较好,特别是在 1100℃ 和 1200℃ 时,比不含硼的试样的热塑性明显提高,说明适量硼含量能够改善低碳钢在这一温度区间的热塑性。用扫描电镜观察断口形貌,含硼 0.01% 和 0.005% 的试样在 900℃ 和 1100℃ 均以沿晶脆性断裂为主;在 1000℃ 时,含硼 0.01% 的试样是混合断口,含硼 0.005% 的试样以延性断裂为主。

关键词:低碳钢 硼 热塑性

INVESTIGATION ON HOT DUCTILITY OF LOW CARBON STEEL WITH BORON

Li Wenying Chen Weiqing Yuanhui Li Yongdong

(University of Science and Technology Beijing) (Shougang (Group) Corporation)

Abstract: Hot ductility of low carbon steel with different boron content has been investigated by means of Gleeble-1500 test. The results show that the samples with 0.01 percent content of boron have a worse hot ductility at the temperature range of 900-1300℃, the RA value lies in the range from 23 to 39 percent; The samples with 0.0029 percent content of boron show a better hot ductility than the samples without boron at temperatures between 1100 and 1300℃, especially in the range from 1100 to 1200℃. The result shows that appropriate content of boron can improve the hot ductility in this temperature range. The samples with 0.005 and 0.01 percent content of boron were intergranular brittleness failure measured by SEM at temperatures between 900 and 1100℃; At temperature 1000℃, the sample with 0.01% B is mixture rupture, while the sample with 0.005% B is plasticity rupture fracture.

Keywords: low carbon steel boron hot ductility

1 引言

首钢在低碳含硼钢的试生产过程中发现, [B]₂ 含量达到 0.01% 时, 铸坯内部裂纹明显加重, 连铸时甚至发生漏钢, 轧钢出现劈头现象增多, 成材率会有所降低。初步分析认为, 这些问题可能是由于硼含量较高造成的。为了解决连铸漏钢和铸坯内裂问题, 并确定低碳钢中合适的硼含量, 本文研究了含硼低碳钢的高温热塑性。

2 实验方法

从现场选取 4 炉 $\phi 6.5$ mm 的热轧盘条, 盘条试样的化学成分如表 1 所示 (B₂ 为酸

溶硼)。

表 1 四炉盘条试样的化学成分(%)

试样	炉号	C	Si	Mn	P	S	Al _s	B _s	O	N	B/N	Mn/S
1	3C5600	0.08	0.03	0.38	0.01	0.017	<0.002		0.0109	0.0035		22
2	4C440	0.05	<0.03	0.26	0.0133	0.017	<0.002	0.0029	0.0165	0.0075	0.385	15
3	4C2154	0.059	<0.03	0.25	0.015	0.029	<0.002	0.005	0.0074	0.0047	1.064	9
4	4B1747	0.072	<0.03	0.24	0.012	0.030	<0.002	0.010	0.0076	0.0047	2.128	8

将试样加工成 $\phi 6\text{mm} \times 110\text{mm}$ 的圆棒, 利用 Gleeble-1500 热模拟机对其进行高温拉伸试验测试, 测试在氩气保护下进行, 试验所采用的测试热制度如图 1 所示。试验时, 将试样以 10°C/s 的速率加热至 1350°C , 保温 5min, 然后以 3°C/s 的速度冷却到实验温度, 保温 2min 后以 $\dot{\epsilon} = 4 \times 10^{-4}/\text{s}$ 的变形速率对试样进行拉伸直至断裂。试样拉断后立即喷水激冷, 利用扫描电镜观察断口形貌。

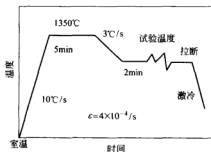


图 1 试样的加热历程

3 实验结果

3.1 钢中不同硼含量对低碳钢高温力学性能的影响

试样的断面收缩率(RA)与温度的关系如图 2 所示, 抗拉强度与温度的关系如图 3 所示。

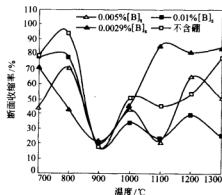


图 2 试样的断面收缩率(RA)随温度的变化

由图 2 可看出:

(1) 在 900°C 时, 4 个试样的热塑性没有明显差别, RA 值均很小。在 $800 \sim 700^\circ\text{C}$ 区间, 不同含硼量的试样的热塑性均有明显增加。

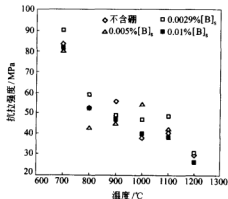


图 3 试样抗拉强度随温度的变化

(2) 在 1000℃ 时, 试样 1(不含硼)、试样 2($[B]_s=0.0029\%$) 和试样 3($[B]_s=0.005\%$) 的热塑性较好, RA 值大约在 46%~51% 之间; 而试样 4($[B]_s=0.01\%$) 的热塑性较差(RA 为 34%)。

(3) 在 1100℃ 时, 四个试样的 RA 值相差很大, 两个含硼较高的试样 3 和 4 的 RA 值最小(约为 20%), 其热塑性很差; 而少量的硼(试样 2, $[B]_s=0.0029\%$) 会使热塑性有所改善。

(4) 在 1200℃ 和 1300℃ 时, 试样 1、2、3 的 RA 值均大于 50%; 而含硼高的试样 4 的 RA 值最小, 其热塑性很差。

图 3 表明, 在 700~800℃ 之间试样抗拉强度随温度升高而降低的速率较快。在 800~1100℃ 之间试样抗拉强度随温度升高而降低的变化较缓慢。在 1200℃ 时, 抗拉强度又有较明显的降低。对比 4 个试样, 在 1000~1200℃ 温度范围内, 含硼 0.01% 的试样具有相对较低的抗拉强度, 特别是在 1200℃ 时的抗拉强度仅为 25.6MPa。在此温度区域, 如图 2 所示, 含硼 0.01% 的试样热塑性也很差。

3.2 试样断口形貌检验

将高温拉断后的试样在扫描电镜(SEM)下观察断口形貌, 结果如图 4 所示, 可看出:

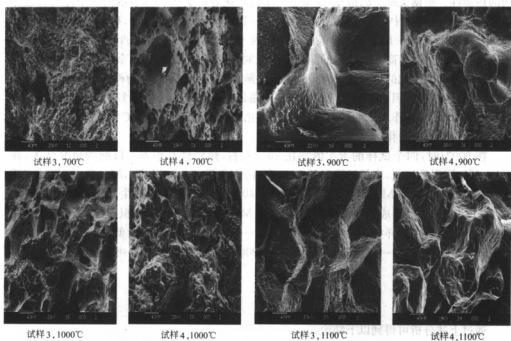


图 4 试样 3、4 的断口形貌

(1) 在 700℃ 时, 4 号试样为韧性断口, 表面还有许多深的塑坑, 其中有一个大的塑坑; 3 号试样断口韧度指标较 4 号差, 为沿晶韧性断口, 还可观察到有较少的韧窝。

(2) 在 900℃ 和 1100℃ 时 3 号和 4 号试样均以沿晶脆性断裂为主。

(3) 在 1000℃ 时, 4 号试样由沿晶、塑坑和解理组成的混合断口, 3 号试样以延性断裂为

主,有切窝。断口形貌观察还发现,1200℃时,4号试样为沿晶解理断口。

以上断口形貌的观察结果与图2表明的试样热塑性情况相符合。

4 实验结果分析与讨论

在1000~1300℃温度范围内,硼含量为0.01%的试样4的RA值仅在23%~39%之间,具有很宽的热脆性温度区域,当结晶器内的坯壳处于这个温度区域时,很容易产生裂纹,严重时还会造成漏钢事故。有关文献报道^[1,2],钢中硼含量超过0.007%,将导致热脆现象。当钢中硼含量或工艺条件不适宜时^[1],在硼钢的奥氏体晶界上就会有一种使得钢变脆的网状分布的沉淀相出现;钢中的硼含量越高,这种沉淀相的量就会越多。显然,这种相的出现与硼有关,因此称之为“硼相”。由于“硼相”沿晶界呈网状沉淀的作用,硼钢往往由韧性状态变为脆性状态。因为这个变化的根据是硼,所以把它叫做“硼脆”。许多实验事实表明,导致硼钢变脆的所谓“硼相”,是结构为 $\text{Fe}_{23}(\text{B},\text{C})_6$ 的碳硼化合物,它具有面心立方晶格,晶格常数随硼含量的变化范围是1.059~1.063nm,并且在 $\text{Fe}_{23}(\text{B},\text{C})_6$ 中可以固溶其他合金元素^[1]。

在1100~1300℃温度范围内,2号样(含硼0.0029%)的热塑性很好,在1100℃和1200℃时,比不含硼的1号样的热塑性明显提高,说明少量硼能够改善低碳钢在这一温度区间的热塑性。根据文献^[3]的报道,少量硼对未稳定化处理的奥氏体不锈钢热塑性有有益作用,在实验室的试验中,应变速率在大约 10^{-4} ~ 10^{-1} /s的很大范围内,硼都有有益的作用,但只有在大约1050~1200℃的有限温度范围内才是重要的。在此温度范围内的金相试验表明,在硼处理钢中,高变形区内的晶间空位化明显降低,金属发生完全再结晶。硼阻止晶界在极高温度空位化的机制还没有得到真正的解释。只有在硼化合物再溶解的温度下才能观察到塑性的改善,因而表明这与固溶体中的硼是有关系的。在超过1200℃以上的某一个临界温度,硼的有益作用降低的原因,很明显是由于在晶界形成 $\text{M}_2(\text{BC})$ 硼化合物和附近饱和了硼的金属首先融化。

在900℃时,四个试样的RA值均在20%左右,热塑性都很差。以前的研究认为,在900~1200℃温度区间,由于过饱和的S、O存在,在奥氏体晶界以 $(\text{Fe},\text{Mn})\text{S}-\text{O}$ 的形式析出,会造成脆化,并与Mn/S的值有关, $\text{Mn}/\text{S}>40$ 可改善钢的高温塑性^[4],这是由于此时增加了MnS在基体内形成的驱动力,从而降低了MnS在晶界析出的体积分数,减轻其脆化作用。本实验的四个试样中硫含量较高(0.017%~0.03%),而Mn/S较低(8~22),可能是造成900℃附近脆化的一个重要原因。此外,在900℃附近热塑性很低,可能还与BN和先共析铁素体的析出有关。

5 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 在1000~1300℃温度范围内,不同含硼量的试样的热塑性有明显的差别,较高的硼含量会导致低碳钢的热塑性恶化,硼含量为0.01%的试样的RA值仅在23%~39%之间,具有很宽的热脆性温度区域,当结晶器内的坯壳处于这个温度区域时,很容易产生裂纹,严重时还会造成漏钢事故。因此,低碳钢中硼含量最好不大于0.005%。

(2) 在1000~1200℃温度范围内,含硼量为0.01%的试样抗拉强度的明显较低,特别是在1200℃时的抗拉强度仅为25.6MPa。

(3) 在 900℃, 不同含硼量的试样的热塑性均很低; 在 800~700℃ 区间, 不同含硼量的试样的热塑性均有明显增加。

(4) 在 700℃, 含硼为 0.01% 的 4 号试样和含硼为 0.005% 的 3 号试样以韧性断裂为主, 塑性较好。在 900℃, 3 和 4 号试样均以沿晶脆性断裂为主, 热塑性很差。1000℃ 时, 断口形貌有明显的区别, 4 号试样由沿晶、塑坑和解理混合断裂组成, 3 号试样以延性断裂为主。1100℃ 时, 3 号和 4 号试样均以沿晶脆性断裂为主, 热塑性较差。

参 考 文 献

- 1 本溪钢铁公司第一炼钢厂. 硼钢. 北京: 冶金工业出版社, 1977: 48~52, 99
- 2 冶金部钢铁研究总院. 硼钢研究文集. 北京: 冶金工业出版社, 1981: 7
- 3 巴纳吉 SK, 莫罗尔 JE, 主编. 钢中的硼. 祖荣祥, 郭曼玖, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 123~124
- 4 Lankford WT. Metall. Trans., 1973, (3): 1331

含铌高强结构钢的变形抗力模型^{*}

孙学义¹ 宋红梅² 林 勤¹ 郭 锋¹

(1 北京科技大学 2 宝山钢铁股份有限公司)

摘 要:本文对含铌高强结构钢在 1250℃ 固溶后,通过在温度 700~1100℃、应变 0.1~0.7、应变速率 0.1~50s⁻¹、铌含量 0.017%~0.052% 范围内的研究,探讨了工艺条件对变形抗力的影响,得到了与温度、应变、应变速率及铌含量相关的变形抗力数学模型:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(bT + c) \left[d \left(\frac{\dot{\epsilon}}{0.4} \right)^m + (1-d) \left(\frac{\dot{\epsilon}}{0.4} \right) \right] \left(\frac{\dot{\epsilon}}{10} \right)^{n'} x'$$

关键词:铌微合金钢 变形抗力 数学模型 回归

MATHEMATICAL MODEL OF DEFORMATION RESISTANCE OF Nb STEEL

Sun Xueyi¹ Song Hongmei² Lin Qin¹ Guo Feng¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Baoshang Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract:The present work has concentrated on the deformation resistance of Nb steels (Nb 0.017%~0.052%) which were deformed (strain of 0.1~0.7) at a strain rate of 0.1~50s⁻¹, under temperature from 700 to 1100℃ after reheated at 1250℃ and get the model:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(bT + c) \left[d \left(\frac{\dot{\epsilon}}{0.4} \right)^m + (1-d) \left(\frac{\dot{\epsilon}}{0.4} \right) \right] \left(\frac{\dot{\epsilon}}{10} \right)^{n'} x'$$

Keywords:Nb-microalloyed steels deformation resistance mathematical model regression

1 引言

金属的流变应力与变形程度、变形温度及变形速率的关系在理论上和生产实际中都是非常重要的问题,引起了人们广泛关注,人们对这方面也已经作了大量的研究工作^[1~3]。特别是近些年来,随着计算机控制技术的发展以及在轧钢生产中的广泛的应用,迫切需要建立流变应力的预测模型。同时,随着更多性能优良的新钢种的不断出现,也对流变应力模型有了新的要求。然而对于含有微量合金元素铌的合金钢的流变应力的预测是非常困难的,这是因为金属在热变形中内部组织结构变化非常复杂,其中包括:加工硬化、动态回复、动态再结晶以及微合金碳氮化物的析出等现象。本文将利用 Gleeble-1500 热模拟机来研究含铌高强结构钢变形抗力与铌含量、变形温度、变形程度及变形速率的关系。

2 实验方法

试样取自宝钢生产的含铌高强结构钢,其化学成分如表 1 所示,机加工成 φ8mm×

● “973”与宝钢合作项目。

15mm 的圆柱形试样。所有试样以 $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 升温至 1250°C , 保温 15 min 后以 $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 降至变形温度, 在 Gleeble1500 热模拟机上进行单向压缩实验。实验条件为: 温度(t) $700\sim 1100^{\circ}\text{C}$, 应变(ϵ) $0.1\sim 0.7$, 应变速率($\dot{\epsilon}$) $0.1\sim 50\text{s}^{-1}$, 铌含量(x) $0.016\%\sim 0.052\%$ 。

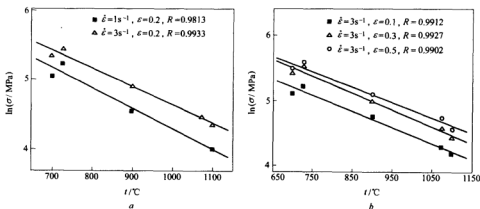
表 1 实验用钢成分表(%)

成 分	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Nb
2 号	0.10	0.24	1.40	0.014	0.006	0.040	0.010	0.016
3 号	0.11	0.20	1.39	0.010	0.005	0.026	0.013	0.032
4 号	0.11	0.17	1.42	0.010	0.005	0.032	0.012	0.052
5 号	0.10	0.22	1.46	0.011	0.006	0.032		0.017

3 温度、应变速率、应变量和铌含量对变形抗力的影响规律

3.1 变形温度对变形抗力的影响

从图 1a 中的实验数据可知, 应力的自然对数 $\ln\sigma$ 随温度 t 的增加而降低, 并呈线性关系, 应变速率 $\dot{\epsilon}$ 增大 $\ln\sigma$ 增加。图 1b 中 $\ln\sigma$ 也是随 t 的增加而降低, 并呈线性关系, 随着应变 ϵ 的增加 $\ln\sigma$ 越大。可见, 随试样温度的变化, $\ln\sigma$ 基本上依同样的规律发生变化, 即随温度的升高而线性减小。故可以用幂函数来表示应力与温度的关系:

图 1 含铌 0.017% 的 5 号在各种条件下 $\ln\sigma$ 与 t 的关系曲线

a—应变相同, 应变速率不同; b—应变速率相同, 应变不同

$$\sigma = a \exp(bt + c)$$

式中 t ——温度, $^{\circ}\text{C}$;

a, b, c ——与应变速率、应变、温度相关的系数。

3.2 变形速率对变形抗力的影响

由实际分析表明, 应变速率 $\dot{\epsilon}$ 对变形程度的影响不仅取决于化学成分还与具体的应变和温度有关。图 2a 中 $\ln\sigma$ 随 $\ln\dot{\epsilon}$ 的增加而增加, 并呈线性关系, 随着应变 ϵ 的增加 $\ln\sigma$ 越

大。图 2b 中 $\ln\sigma$ 也是随 $\ln\dot{\epsilon}$ 的增加而增加,并呈线性关系,随着温度 t 的增加 $\ln\sigma$ 降低。从图 2 中线性拟合的相关系数可知 $\ln\sigma$ 与 $\ln\dot{\epsilon}$ 有很好的线性关系,考虑到温度的影响^[2],故可以用 $\sigma = a\dot{\epsilon}^{b/(b+c)}$ 来表示应力与应变速率的关系,其中 a, b, c 为系数。

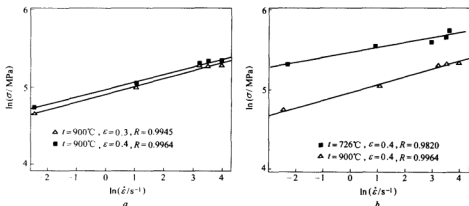


图2 含钕 0.017% 的 5 号各种条件下, $\ln\sigma$ 与 $\ln\dot{\epsilon}$ 的关系曲线
a—温度相同,应变不同;b—应变相同,温度不同

3.3 变形程度对变形抗力的影响

在金属变形过程中,变形程度 ϵ 对变形抗力的作用较大,具体关系如图 3 所示。由图 3 可知,在同一变形程度下,随变形温度的升高,变形抗力减少,但在同一温度条件下,变形抗力随变形程度的增加而加大,本文采用 $\sigma = a(\epsilon^b - \epsilon) + c$ 来拟合应力应变的关系。

3.4 钕含量对变形抗力的影响

钕含量 x 与应力的关系符合 $\sigma = ax^b$ (图 4),即随着钕含量的增加应力增加,但应力增长的速度降低。这主要是由于轧制过程中,随钕含量的增加析出的碳氮化钕体积分数增加,这些析出物可以阻止晶粒的变形、位错的移动和再结晶的发生,故导致变形抗力的增加。

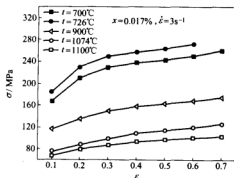


图3 含钕 0.017% 的 5 号在不同条件下
应力与应变的关系曲线

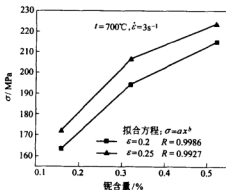


图4 条件相同时应力与钕含量
的关系曲线

4 变形抗力模型的建立

4.1 变形抗力模型及其检验^[4]

通过以上分析,根据 243 组数据回归结果,得出以下变形抗力模型:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(bT + c) \left[d \left(\frac{\epsilon}{0.4} \right)^m + (1-d) \left(\frac{\epsilon}{0.4} \right) \right] \left(\frac{\dot{\epsilon}}{10} \right)^f x^i$$

其中:

$$T = \frac{t + 273}{1000}$$

式中 t ——变形温度,℃;

σ_0 ——基准变形抗力,即 $t = 1000^\circ\text{C}$, $\epsilon = 0.4$, $\dot{\epsilon} = 10\text{s}^{-1}$ 时的变形抗力, $\sigma_0 = 125\text{MPa}$;

b, c, d, f, m, i ——系数。

经回归得到方程的各项系数及其标准误差如表 2 所示,各系数经 t 检验均在显著性水平 0.005 下显著。

表 2 变形抗力模型回归系数及标准误差

系 数	b	c	d	f	i	m
值	-2.20	3.09	1.47	0.085	0.038	0.43
标准误差	0.02	0.03	0.06	0.002	0.005	0.02

经过计算方程的 F 值为 4051,在显著性水平在 0.005 下显著,方程的复相关系数 $R = 0.995$,这些都说明模型具有较好的曲线拟合特性。

4.2 模型的精度及实验验证

由回归理论知,剩余标准偏差为 $S_y = 7.2$,以水平 $\alpha = 0.05$,查 t 分布表,得 $t_{0.05}^{186} = 1.97$,那么, $t_{0.05}^{186} \times S_y = 7.2 \times 1.97 = 14\text{MPa}$ 即变形抗力 σ 有 95% 的可能性落在 $\sigma - 14 < \sigma < \sigma + 14$ 范围内。利用本文得出的模型,在各种条件下计算应力值,并与实测应力值进行比较,结果如图 5 所示。可见,拟合情况较好。

5 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 建立了含铌高强结构钢变形抗力与温度、应变、应变速率及铌含量相关的数学模型:

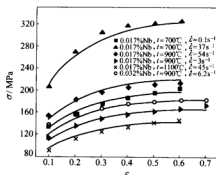


图 5 实测值与预测值比较
(各点为实验值,曲线为计算值)

$$\sigma = 125 \exp(-2.2T + 3.09) \left[1.47 \left(\frac{\epsilon}{0.4} \right)^{0.43} - 0.47 \left(\frac{\epsilon}{0.4} \right) \right] \left(\frac{\dot{\epsilon}}{10} \right)^{0.085T} x^{0.038}$$

模型适用条件为:应变 0.1~0.7;温度 700~1100℃;铌含量 0.017%~0.052%;速率 0.1~50s⁻¹(无再结晶发生)。

(2) 通过对模型系数的 t 检验和对模型的 F 检验及计算应力值与实测应力值的比较证明该模型有一定的可靠性。

参 考 文 献

- 1 苏连锋,王昭东,刘相华,等.用蠕变方程建立高强微合金钢的流变应力预测模型.钢铁研究[J], 2002,(2):23
- 2 徐有容,侯大华,王德英,等.Nb、Ti 微合金钢热变形的动态模拟变形抗力模型.材料科学进展[J], 1993, 7(5): 401
- 3 高维林,白润光,周志敏,等.含 Nb 低碳钢的热变形行为和金属塑性变形中流变应力的预测.金属学报[J], 1992, 28(8): A352
- 4 丁振良.误差理论及数据处理(第二版)[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2002

钡系复合合金对钢液脱氧行为的研究

吕俊杰 姜周华 李 阳 刘 杨

(重庆科技学院)

(东北大学)

摘 要:在 MoSi_2 炉上对钢管钢进行了钡系合金脱氧行为的研究,同时在 150t LF/VD 精炼设备上进行了应用钡系合金的工业试验。研究中主要选取 SiAlBa 、 SiCaBa 、 SiAlBaCa 、 SiAlBaCaSr 及用于钙处理的 Ca-Si 包芯线,并选用 Al 和 FeSiAl 作为对比脱氧剂,分别考察了实验室条件和实际生产过程中,应用钡系合金对钢液脱氧的全氧含量、脱氧产物的分布、尺寸和形貌,探讨了钡系合金脱氧和对夹杂物的变质作用机理。

关键词:钡系 复合合金 脱氧 夹杂物 控制

STUDY ON DEOXIDATION BEHAVIOR IN MOLTEN STEEL OF BARIUM SERIES COMPOUND ALLOYS

Lv Junjie

(Chongqing University of science and technology)

Jiang Zhou hua Li Yang Liu Yang

(Northeastern University)

Abstract: The deoxidization behavior of Ba series alloys to pipe steel was researched in MoSi_2 furnace, the industrial tests were also done in 150 tons LF and VD refining equipments. SiAlBa , SiCaBa , SiAlBaCa , SiAlBaCaSr alloys and Ca-Si wire were chosen as the deoxidizers, Al and FeSiAl as the contrast. The total oxygen contents of molten steel, the distribution size and morphology of deoxidization products were surveyed in the experimental research and industrial tests. The metamorphic mechanism of Ba series alloys deoxidization products was also discussed.

Keywords: barium series compound alloys deoxidation inclusion control

1 引言

1969 年, Hilty 等人^[1]首次将含钡的铁合金用于钢的脱氧处理中。美国、日本和前苏联相继开展了这方面的研究工作^[2~4], 而我国则始于 20 世纪 80 年代之后。然而, 含钡合金脱氧机理、夹杂物变性作用的本质、夹杂物球化及上浮等机理问题, 目前缺乏统一的认识。

本文分别介绍了在实验室和生产现场进行的钡系合金对钢液脱氧行为研究, 考察了不同的脱氧剂的脱氧效果, 并对其脱氧机理进行了分析。

2 钡系合金的生产

钡系合金是目前开发生产得最多的碱土合金, 文献的报道也最多, 在炼钢生产中的应用也较成熟。国内最早开始研究钡系合金始于 20 世纪 80 年代中后期, 其品种主要有 Si-Ba 、 Si-Ca-Ba 、 Si-Al-Ba 、 Si-Ca-Ba-Al 四种。作者在文献^[5, 6]对钡系合金做了详细介绍, 我国颁

布了如 Si-Ba-Al(YB/T 066—95)、Si-Ca-Ba-Al(YB/T 067—95)合金化学成分行业标准^[7]及如 Si-Ca-Ba、Si-Ba、Si-Ca-Ba-Al 合金化学成分企业标准^[8]。

3 钢管钢脱氧的实验室研究

近年来,我们在实验室条件下进行了含钡合金对钢液脱氧的实验研究,研究的钢种包括钢管钢、冷锻钢、硬线钢、重轨钢、焊丝钢等钢种,涉及的含钡合金的类型有 SiBa、SiCaBa、SiAlBa、SiCaBaMg、SiAlBaCaSr 等,现将钢管钢的研究情况介绍如下。

3.1 实验材料及方法

实验设备为 MoSi₂ 炉, MgO 质坩埚,测温采用双铂铑热电偶,实验温度为 1873K,实验过程中通氩气保护,流量为 3L/min(标态),实验钢种为钢管钢,精炼渣的加入量为 5%,实验用复合脱氧剂为 SiAlBa、SiCaBa、SiAlBaCa、SiAlBaCaSr 及用于钙处理的 Ca-Si 包芯线,选用 Al 作为对比脱氧剂,其成分如表 1 所示。

表 1 实验用脱氧剂及包芯线的主要成分(%)

序号	合金	Si	Al	Ba	Ca	Sr	Mn	Fe	P	S	其他
1	Al		99.5								C≤0.5
2	SiAlBa	40~50	12~15	15~18					≤0.03	≤0.03	C≤0.3
3	SiCaBa	50~55		13~15	12~14				≤0.03	≤0.03	C≤0.3
4	SiAlBaCa	45~50	8~10	15~18	6~8			余量	≤0.03	≤0.03	C≤0.3
5	SiAlBaCaSr	38~42	6~10	13~17	4~6	4~6	3~7	余量	≤0.03	≤0.03	
6	Ca-Si 线	55~65	≤2.4		≥27.5				≤0.04	≤0.06	C≤0.8

实验中加入 1kg 钢料,温度达到 1873K 时,用定氧探头测钢液中的溶解氧后取钢样。加入渣料 10min 后(渣料熔清)取渣样,再向渣面加入 0.8g 铝屑扩散脱氧。用石英棒将块状脱氧剂 0.5g(分别为 Al、SiAlBa、SiCaBa、SiAlBaCa、SiAlBaCaSr)插入到钢液中。冶炼时间定为 45min,其间取样时间为 5min、15min、25min、45min 各取一次钢样,同时测定溶解氧。然后进行 30min 的喂 Ca-Si 包芯线的钙处理实验。

3.2 实验结果及讨论

3.2.1 全氧含量的变化情况

实验过程中各炉次全氧含量的变化情况如图 1 所示。在加入脱氧剂 0~5min 期间,全氧含量明显降低,之后全氧含量缓慢下降,至 25min 时全氧含量基本达到平衡。实验进行到 45min 时,除 SiAlBaCa 的脱氧平衡值略高外,其余四种脱氧剂的平衡全氧含量均保持在 0.002%~0.003% 的较低水平上。

从喂线后 5min 的试样分析来看,除 SiCaBa 脱氧实验的全氧含量进一步降低外,其余四类脱氧剂脱氧的全氧含量均有不同程度的升高,这主要是由于喂线时包芯线突破

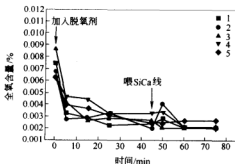


图 1 实验中全氧含量的变化情况

1—Al; 2—SiAlBa; 3—SiCaBa; 4—SiAlBaCa; 5—SiAlBaCaSr

渣层,导致炉气中的氧进入钢水,从而使全氧含量增高。从图 1 可以看出,喂线后 15~30min 期间,全氧含量基本未发生变化,可以认为全氧在喂线 15min 时已达到平衡。

从喂线终点的情况来看, SiAlBaCaSr 脱氧的终点全氧含量相对较高(0.0027%),但从整个实验全过程来看,使用 SiAlBaCaSr 脱氧时,在 25~75min 期间,其全氧含量基本保持不变。其余四种脱氧剂的实验终点全氧含量大体相当,均处于 0.002%~0.0022% 之间。可以看出,对于钢管钢的脱氧,采用含钡合金作为脱氧剂具有较强的脱氧能力,其脱氧效果基本相当。

3.2.2 夹杂物变化情况

将脱氧精炼终点钢样进行研磨、抛光后,用 LEICA Q600S 图像仪、DMRME 显微镜进行观察,放大倍率为 500 倍,每个试样观察 50 个视场,对有夹杂物的视场用图像处理系统进行自动与半自动处理。根据夹杂物面积及相对半径大小对试样中的夹杂物进行分类,表 2 给出了夹杂物的分布情况。

表 2 夹杂物在各区间的分布情况

炉 次	夹杂物半径分布区间/ μm					夹杂物总面积/ μm^2	夹杂物总数量
	0.1~1.0	1.1~2.0	2.1~3.0	3.1~4.0	>4.0		
1	4	39	3			319.5	46
2	1	20	13	1		404.7	35
3	11	35	4			270.5	50
4	3	19	4	2		266.5	28
5	7	26	2			227.0	35

由表 2 中可以发现,从夹杂物总数量来看, SiAlBa、SiAlBaCa 和 SiAlBaCaSr 的脱氧夹杂物总量较少,为 28~35 个,而 Al 和 SiCaBa 的脱氧夹杂物总量较多,分别为 46 个和 50 个。

从夹杂物总面积来说, Al 及 SiAlBa 的脱氧夹杂物的总面积相对较大,而 SiCaBa、SiAlBaCa 和 SiAlBaCaSr 的脱氧夹杂物的总面积较小,为 227~270.5 μm^2 。

从夹杂物的尺寸来看, SiAlBa 的脱氧夹杂物的分布最差,夹杂物半径小于 2.0 μm 的夹杂物数量占夹杂物总量的 60%。而其余四种脱氧剂的夹杂物半径小于 2.0 μm 的夹杂物数量占夹杂物总量的 80% 以上,其中 SiAlBaCaSr 脱氧的夹杂物半径小于 2.0 μm 的夹杂物数量占夹杂物总量的 94%。因此,从脱氧夹杂物方面考虑,脱氧效果较好的脱氧剂为 SiAlBaCa 和 SiAlBaCaSr,用这两种复合脱氧剂脱氧的夹杂物分布比较均匀,同时夹杂物的数量较少,并且夹杂物的尺寸相对较小。

3.2.3 典型夹杂物的成分和形貌分析

对 SiAlBaCa 脱氧实验试样的典型夹杂物用扫描电镜、能谱仪进行形貌和成分分析,所得能谱谱线及形貌如图 2 所示。

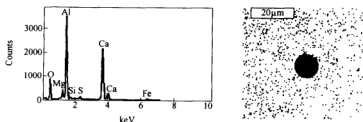


图 2 SiAlBaCa 脱氧实验典型夹杂的能谱谱线及形貌图

从图2中可以看出,夹杂物基本呈球形,其中含有少量的 MgO 、 SiO_2 和 FeO ,而主要是 Al_2O_3 和 CaO 的复合夹杂。未发现存在 BaO 夹杂。

4 工业试验

4.1 实验材料及方法

试验在 150tLF/VD 精炼设备上进行,试验钢种为钢管钢,工艺流程为电炉出钢→LF 精炼→VD 精炼(喂线操作)→连铸,脱氧剂为 $SiAlBaCa$ 合金,对比试验的脱氧剂为 Al 和 $FeSiAl$,选用 $Ca-Si$ 包芯线对其进行钙处理。脱氧剂在电炉出钢时加入,加入量为 $0.8 \sim 1.2 kg/t$,取样工位分别于 LF 开始、LF 结束、VD 结束和喂线后。试验共进行了 12 炉,具体考察试验过程中氧含量的变化以及夹杂物的尺寸、分布和形貌的变化。

4.2 试验结果及分析

4.2.1 钢中氧含量的变化情况

脱氧剂分别采用 Al 、 $FeSiAl$ 和 $SiAlBaCa$ 时,LF 操作结束后的溶解氧含量均达到较低的水平,基本上在 $0.0001\% \sim 0.0004\%$,而且经过 VD 操作及喂线后,溶解氧含量进一步降低。从试验数据的统计来看,在 LF 操作结束时,全部试验的全氧含量平均为 0.0024% ;在 VD 操作后,其全氧含量平均为 0.0018% ;喂线后的全氧含量平均为 0.0010% 。试验过程中的全氧含量变化如图3所示。

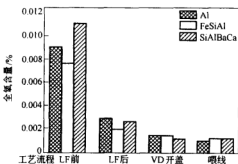


图3 全氧含量的变化情况

从图3可以看出,在到达 LF 工位时,采用 $SiAlBaCa$ 脱氧的炉次全氧含量要远高于 Al 和 $FeSiAl$ 脱氧的炉次,而在 LF 工位、VD 工位和喂线后,其全氧含量与采用 Al 和 $FeSiAl$ 脱氧相当,这充分说明了采用 $SiAlBaCa$ 脱氧不仅能够获得较低的全氧含量,而且脱氧效果比较持久。

4.2.2 夹杂物的变化情况

夹杂物的变化情况如图4所示。从图4中可以看出,分别采用这三种脱氧剂进行脱氧操作时,在 LF 工位精炼过程中,夹杂物的平均面积有所减少。结合夹杂物统计数据可以看出,夹杂物的数量在 LF 工位操作过程中大幅度减少,尤其是采用 $SiAlBaCa$ 的脱氧试验,其夹杂物减少了约 $75\% \sim 80\%$,这说明通过聚集、长大而形成的较大型夹杂物大部分已经上浮。

进入 VD 工位后,采用 $SiAlBaCa$ 脱氧试验的夹杂物平均面积有所增加,其余炉次的变化不大。笔者认为,一方面是由于 Ba 的相对原子质量较大,因而其复合脱氧产物的面积相对较大,而更主要的原因是 VD 工位取样较困难,取样点距钢—渣液面较近,因而不排除取样时带入一些液态熔渣。而喂线后, Al 脱氧的炉次夹杂物平均面积有所增大,其原因是喂线使 Al 脱氧产生的 Al_2O_3 夹杂物转变为 $nCaO \cdot mAl_2O_3$ 复合夹杂而上浮,夹杂物的数量减少了,平均面积就相应增大。

图5给出了夹杂物的分布情况。由图5可以看出,在整个精炼过程中,所有炉次的夹杂物在面积上的分布均呈下降趋势。其中,Al、FeSiAl脱氧的炉次夹杂物的分布呈缓慢下降趋势,而SiAlBaCa脱氧的炉次则呈先快速降低,之后缓慢下降的趋势,这说明采用SiAlBaCa脱氧时,其夹杂物聚集、长大和上浮的速度要快于用Al脱氧,能够较快地使夹杂物数量达到较低的水平。

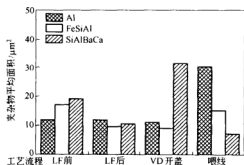


图4 夹杂物的平均面积

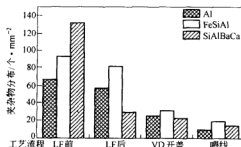


图5 夹杂物的分布情况

5 钡系合金脱氧及变质作用的分析

钡系合金用于钢液脱氧,可减少铝的用量,其脱氧产物易于上浮且速度很快;而钢中的夹杂物形态发生改变呈球形,而且均匀分布于钢中。到目前为止,对上述现象的理论解释尚未见报道。此外,用含钡合金脱氧和对夹杂物的变质作用也说法不一^[9~11]。为了查明含钡合金脱氧和对夹杂物变质作用的机理,有必要了解钡的物理化学性质。表3为韩其勇^[12]推荐的钙、钡、镁和铝的物理化学性质。其中,蒸汽压及铁液中的溶解度的数据均为1600℃的数据,钙、钡在铁液中的溶解度为外推至0.1MPa下的溶解度。

表3 钙、钡、镁和铝的物理化学性质

元 素	熔点/℃	沸点/℃	蒸汽压/MPa	溶解度/%
Ca	839	1484	0.184	0.017
Ba	729	1625~1637	0.0303	0.0043
Mg	649	1090	2.038	0.056
Al	660	2424	0.0043	完全互溶

从表3中可以看出,钡的沸点比钙、镁高,而蒸汽压和溶解度比钙、镁低。在一般情况下,含钡合金的密度大于含钙、镁的合金,这有利于提高其收得率。但是,由于钡的相对原子质量较大,在加入量相同的情况下,参加反应的钡原子数要少于钙和镁。从常用的脱氧元素的热力学数据可知,脱氧元素脱氧能力由强到弱的顺序为:钙>钡>铝>硅>锰,钡的脱氧能力仅次于钙,而远大于铝。因而,当采用分别含有相同摩尔数的钡和铝的含钡合金和铝基合金进行脱氧时,使用含钡合金脱氧能够获得更低的氧含量。

关于含钡合金脱氧机理问题,本文认为含钡合金加入到钢液中时,由于钡在钢液中的溶解度极低,只在初期生成极少量的BaO。脱氧剂中的各脱氧元素均参与脱氧反应,首先生

成各自的脱氧产物,再聚集、长大,生成复合脱氧产物。由于钡的相对原子质量大,生成的脱氧产物半径较大,与其他脱氧产物的碰撞、长大形成复合脱氧产物的几率较高,同时其复合脱氧产物的半径也较大。由动力学可知,夹杂物上浮速度与夹杂物的半径成正比,因而,含钡合金的脱氧产物上浮速度较快,冶炼终点的夹杂物数量必然减少,这也是本文实验的终点钢样中没有发现含钡的复合夹杂物的主要原因。由于钡的加入能够降低钙的蒸气压,使钙在钢液中的溶解度上升,从而提高了钙的脱氧和球化夹杂物的能力。因而,含钡、钙的合金具有较高的脱氧和夹杂物变质作用。

6 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 含钡复合合金脱氧剂用于钢液脱氧,可获得较低的含氧量,其脱氧产物易于上浮且速度很快,钢中的夹杂物形态发生改变而呈球形,而且均匀分布于钢中。

(2) 使用含钡合金脱氧时,全氧平衡时间约为 25min,喂 Ca-Si 线后,钢液中的全氧含量保持在 0.002%~0.0022%的较低水平上。

(3) 采用 SiAlBaCa 脱氧时,其夹杂物聚集、长大和上浮的速度要快于用 Al 脱氧,能够较快地使夹杂物数量达到较低的水平。

(4) 从夹杂物形貌、组成上来看,在采用 SiAlBaCa 脱氧试验中,夹杂物组成主要是 CaO 和 Al_2O_3 的复合夹杂,其中含有极少量的硫化物夹杂,而且在夹杂物中没有发现 BaO 的存在。夹杂物基本接近球形,说明试验中夹杂物的球化作用比较明显。

参考文献

- 1 Hilty DC, Popp VT. Improving the influence of calcium on inclusion control. Electric Furnace Proceedings, 1969, 27: 52~66
- 2 Jager H, Holzgruber W. Chemical Metallurgy of Iron and Steel. London: Iron and Steel Inst., 1973
- 3 Patankar SV. Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. New York: Hemisphere Publishing Co., 1980
- 4 Заславский АЯ, Гусева ЭФ, Комсарова ТА, и др. Влияний Бария На Механические Свойства Стали Содержащей Кальций. ИАН, СССР. Металлы, 1986, (3): 66~70
- 5 吕俊杰. 钡系合金的生产与应用. 特殊钢, 1996, 17(3): 21~26
- 6 吕俊杰, 何斌, 鲁宁. 硅钙钡铝复合合金的生产与实践. 铁合金, 2001, 32(3): 1~5
- 7 赵乃成, 张启轩, 等. 铁合金生产实用技术手册. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 295~299, 462~463
- 8 吕俊杰, 鲁宁. 碱土复合合金的生产与脱氧特性. 铁合金, 2002, 33(2): 8~12
- 9 Эславский АЯ, Гусева ЭФ, Комсарова ТА, и др. Барий В Кальциевон Стали. ИАН, СССР. Металлы, 1985, (5): 74~80
- 10 Габисвани АГ, Гонджолавлли НД, Домуховский ВП, и др. Образование Оксидных Включений при Раскислении Железа Кальций и Барийсодержащими Сплавами. Сталь, 1987, (1): 31~34
- 11 史玉芳, 陈相平, 傅杰. 钡合金在钢中的应用. 钢铁研究学报, 1993, 5(3): 83~88
- 12 韩其勇, 唐历, 王庆奎. 含钡合金在钢生产中的应用. 钢铁研究学报, 1992, 4(3): 98~106

锡在钢中分布状态的研究^{*}

朱 辰 王立峰 张永军

(首都钢铁集团公司特殊钢研究所)

薛立秋 殷 浩 朱 荣 李联生

(北京科技大学)

摘 要:在物理化学理论分析的基础上,用二次离子质谱的方法研究了锡在易切削钢中分布情况。结果表明,锡在钢中晶界和夹杂物附近偏聚。

关键词:易切削钢 锡 二次离子质谱

THE STUDY OF DISTRIBUTION OF TIN IN THE FREE CUTTING STEEL

Zhu Chen Wang Lifeng Zhang Yongjun

(Special Steel Institute, the Shougang Group)

Xue Liqiu Yin Hao Zhu Rong Li Liansheng

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract:Based on theoretical analysis in physical chemistry of steel making, the distribution of tin in free-cutting steels in terms of SIMS has been studied. The result shows that tin tends to segregate in the grain boundary and near the inclusions in free-cutting steels.

Keywords:free cutting steel tin SIMS

1 引言

铅系易切削钢作为重要的特殊钢种,其力学和易切削性能兼优,产量在易切削钢中仅次于硫系居第二位,在机械制造和汽车工业中有着重要的应用,但因铅系易切削钢在生产过程中严重污染环境而逐渐被限产或取代。近年来国外已开始研究以锡代铅生产易切削钢的工艺^[1~5],但对于锡的易切削机理尚未进行深入的研究,本文在物理化学分析的基础上,用二次离子质谱研究了锡在钢中的分布。

2 物理化学理论分析

根据氧化物标准生成自由能及其他热力学数据^[6,7]进行分析,可以看出在炼钢过程中,锡不会被氧化,也不与钢中常存元素生成化合物。从 Fe-Sn 相图(图 1)^[8]可以看出在钢凝固以后,锡与铅的行为大不相同,锡固溶在钢基体中,在 γ -Fe 中最大的溶解度为 1.7%,在

● 国家自然科学基金和上海宝钢集团公司联合资助(No. 50274004)。

α -Fe中为 17.7%。随着温度降低,锡的溶解度不断减小至零,从 770℃开始析出 FeSn 合金,若不考虑其他元素及实际降温过程的影响,钢的室温组织应是 α -Fe 与 FeSn 的共析体。然而,实际上,钢的凝固不是一个热力学可逆过程,钢中又存在晶界及夹杂物等多种缺陷,因此,在降温过程中锡倾向在晶界及相界偏聚。

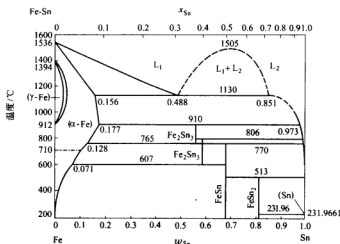


图 1 Fe-Sn 相图

3 二次离子质谱(SIMS)

实验是在中国原子能科学研究院进行的。二次离子质谱仪的性能参数如下:灵敏度(原子分数): $10^{-5} \sim 10^{-6}$;横向分辨率:0.5~0.05 μm ;信息深度:0.6~10nm;离子源: O_2^+ ;初级束电压:3~17.5kV。

测试的两种易切削钢分别含锡 0.047%和 0.14%,前者为铸态,后者为热轧态。金相试样做成 $\phi 10\text{mm}$,厚 3mm 的圆片,依次用粒度为 180、400、800、1000、1200、1500 的水砂纸磨平,然后在抛光机上抛光。

4 实验结果及分析

图 2 为含锡易切削钢铸态样品的二次离子质谱(SIMS)线扫描曲线,铝、硫、锰、锡、钛等元素的含量均呈周期性的变化。图 3 各图分别为铝、锰、硫、锡、钛各元素的面扫描,几乎在相同的区域富集,显然,在这些区域有氧化铝、硫化锰及钛化合物的夹杂,锡在夹杂物附近偏聚。图 4 为热轧态样品的面扫描照片,其中锡的亮点勾画出晶界的轮廓,说明锡在晶界附近偏聚。

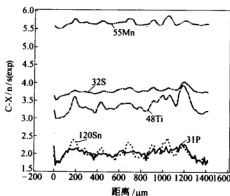


图 2 含锡钢(Sn0.047%,铸态)
二次离子质谱线扫描曲线

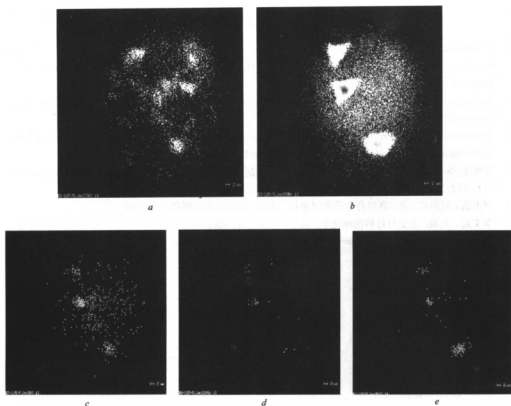


图3 含锡钢(Sn0.05%,铸态)的二次离子面扫描图片
a—Al₁b—Mn₁c—Si₁d—Sn₁e—Ti

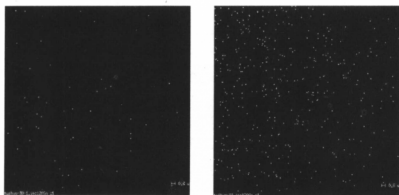


图4 含锡钢(Sn0.14%,热轧态)试样的二次离子质谱锡面扫描图片

5 结论

钢凝固后锡固溶在基体中,910℃以下其溶解度随着温度降低不断减少,锡易于向晶界和夹杂物附近偏聚。

参考文献

- 1 Pennington JN. "Green" steel eliminates lead. *Modern Metals (USA)*, 1999, 55(11): 38
- 2 Somekawa M, Kaiso M, Matsushima Y, Yaguchi H. Free cutting steels without lead addition. *Kobe Research and Development*, 2001, 51(1): 13
- 3 Yamamoto S. Development of free cutting steel without lead[J]. *Netsu Shori (Journal of the Japan Society for Heat Treatment)*, 2000, 40(3): 104
- 4 Radulescu AG, Ashton JD, Broughton LR, Dallmann JG. Machinability comparison of tin-bearing replacement for free-machining steels. *Iron and Steel Society/AIME*, 2001, 39: 45
- 5 李联生, 朱荣, 郭汉杰, 董杰, 李丰功. 以锡代铅研制环保型易切削钢. *北京科技大学学报*, 2003, 25(4): 312
- 6 刘玉清, 刘锦岩, 著. 高温合金晶界间隙相. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 46
- 7 李文超, 主编. 冶金与材料物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 52
- 8 Thaddeus B. Massalski, edit-in-chief. *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM, 1986: 1902

锡对钙钛脱氧钢易切削性能的影响*

李亚波^{1,2} 董杰² 殷浩¹ 朱荣¹ 李联生¹ 郭汉杰¹

(1 北京科技大学 2 莱芜钢铁集团公司技术中心)

摘要:在 50kg 的真空感应炉中用硅钙合金和金属钛对 45 钢脱氧,研制了一种含锡的环保型易切削钢,并进行了切削性能和力学性能测试。结果表明,在钢中加入适量的锡,可有效改善钢材的易切削性能,对钢材的力学性能无明显的不利影响。

关键词:易切削钢 锡 钙钛脱氧

THE EFFECT OF TIN ON THE MACHINABILITY OF THE Ca-Ti DEOXIDIZED STEEL

Li Yabo^{1,2} Dong Jie² Yin Hao¹ Zhu Rong¹ Li Liansheng¹ Guo Hanjie¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Technological Centre, Laiwu Iron and Steel Group)

Abstract: A novel type of environment-friendly free cutting steel has been developed by treatment of the 45 steel bearing tin with calcium-silicon alloy and titanium in a vacuum induction furnace of 50kg. The machining and mechanical tests of the steel were conducted. It is shown from the results that adding suitable amount of tin in the calcium-and-titanium deoxidized steel can fairly improve the machinability of the steel, and does not impair its mechanical properties.

Keywords: free cutting steel tin Ca-Ti deoxidized

1 引言

易切削钢是在钢中添加某些化学元素(S、P、Pb、Se、Te、Bi 等)从而提高其切削性能的钢种。按照所加易切削元素进行分类,易切削钢可分为硫系、铅系、钙系及复合易切削钢,其中铅系易切削钢的产量仅次于硫系排第二位。由于铅可减少基础钢的内摩擦系数,有效地提高钢材的易切削性能,因此,铅易切削钢广泛用于制造各种重要的机械和汽车零件^[1]。然而在铅易切削钢的冶炼及含铅废钢的回收熔炼过程中污染环境、有害于操作人员的健康,使铅系易切削钢的应用受到了限制。鉴于锡与铅在化学元素周期表同属一族,物理和化学性质相近,有可能替代铅作为易切削钢元素,近年来国内外已开始研究含锡易切削钢^[2~9]。本文在开发 45CaSTi 易切削钢的基础上,向钢中加入少量金属锡,研究锡对钢材易切削性能的影响。

● 国家自然科学基金和上海宝钢集团公司联合资助(No. 50274004)。

2 实验

2.1 冶炼及热加工

所用原料为首钢生产的 45 钢,其成分(%)为:C 0.45;Si 0.18;Mn 0.64;S 0.0081;P 0.016。冶炼是在北京科技大学高温合金冶炼实验室的 50kg 真空感应炉中进行的。冶炼温度 1600℃,真空度 1×10^{-2} Pa。

每炉熔化 35kg 45 钢,熔清后先加入 25g Ca-Si 粉(Ca 28.4%;Si 54.1%;Al 1.39%)脱氧,然后顺序加入不同量的金属锰(第 3 炉同时加 17.5g 锡)、碳粉、硅及硫化亚铁(FeS 纯度为 80%~100%,相当于含硫 32.83%~36.48%)以调整钢水成分。再加入 25g Ca-Si 粉和 0~20g 金属钛处理钢水,搅拌 2min 后解除真空,将钢水倒入模中,浇铸成圆锭。

将上述钢锭在 1150℃左右,锻成 $\phi 50$ mm 和 $\phi 15$ mm 两种规格的圆坯,然后在空气中冷却至室温,前者用于切削实验;后者用于加工拉伸、硬度及金相试样。

2.2 切削试验

钢材的易切削性能主要通过刀具寿命评定。刀具寿命是指在一定切削条件下切削某种金属材料时,刀具的某一表面(如后刀面)磨损到规定程度时实际所承受的切削时间(T/min)。就车削而言,刀具经历初期和正常磨损最后就达到剧烈磨损即寿命终点,一般认为硬质合金车刀的后刀面磨损宽度(V_b)达 0.30mm 时为剧烈磨损。切削实验是在北京理工大学切削技术研究室进行的。设备为 C630 卧式车床,有无限调速装置,车床刚性良好。实验刀具为 YT14 硬质合金机夹式可转位外圆车刀,其几何参数为:前角 $\gamma_0 = 10^\circ$,后角 $\alpha_0 = 6^\circ$,刃倾角 $\lambda_s = -3^\circ$,主偏角 $\kappa_r = 75^\circ$ 。首先将锻坯去皮,车成 $\phi 40$ mm、长 300mm 的试样,然后用之在下述条件下进行车削实验:切削速度 $v = 120, 140 \text{ m/min}$;进给量 $f = 0.21 \text{ mm/r}$;切削深度 $a_p = 0.5 \text{ mm}$;不使用切削液。连续车削试样一定时间(3~6min)后停车,取下刀具在读数显微镜下观察测后刀面的磨损情况。

另外,钢的易切削性能还要结合加工表面的粗糙度或光洁度、切屑的处理性(即切削过程中切屑自动碎断和排除的难易程度)来综合评定。

2.3 力学性能测试

用 $\phi 16$ mm 的圆棒加工标准力学试样,试样总长 80mm,中间测试段长 35mm,直径 6mm,两端夹持部分为 M12 的螺柱。拉伸试验是在北京科技大学新金属材料国家重点试验室的 MTS810 材料试验机上进行的。材料的硬度是在北京科技大学数力力学实验室的 HB-3000B 布氏硬度计上测量的,钢球直径 10mm,保持时间 12s,硬度样的直径 14 mm,高 12mm,钢球打在每个试样的中心,打 3 个试样,取平均值。

3 结果及讨论

3.1 冶炼实验结果

所炼钙钛脱氧钢及国家标准 Y45Ca 钢的成分如表 1 所示。除了硫含量较低以及炉 1-3

含有少量的锡之外,其他元素的含量均在标准之内。另外,通过计算得知锡的回收率很高,达 90%以上,比铅的回收率高得多。

表 1 冶炼的 Y45CaSti 易切削钢的成分(%)

炉 号	C	Si	Mn	P	S	Ca	Ti	Sn
1-1	0.48	0.33	0.72	0.016	0.015	0.0020	0.046	0
1-2	0.48	0.30	1.02	0.016	0.0090	0.0020	0.021	0
1-3	0.45	0.305	0.909	0.016	0.0088	0.0020	0.017	0.052
GB 8731-88	0.42~	0.20~	0.60~	≤0.04	0.04~	0.002~		
Y45Ca	0.50	0.40	0.90		0.08	0.006		

3.2 易切削性能测试结果

切削过程中,试样 1-1 和 1-2 的切屑主要为带状、较长不易折断,切屑颜色较浅,需严格控制切削用量并采取必要的断屑措施。然而在切削试件 1-3(含锡)时,切屑主要呈“C”形,排除顺畅,随着切削速度的提高,切屑逐渐由浅蓝色变为深蓝色。切削过程平稳,加工表面粗糙度较低。从图 1 也可看出,试样 1-3 的刀具后刀面磨损曲线明显优于试样 1-1 和 1-2 的磨损曲线,这说明锡可有效提高钢材的易切削钢性能。

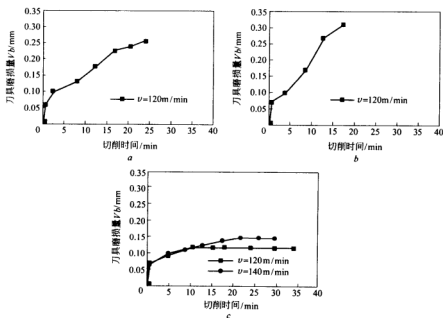


图 1 含锡与不含锡的钙钛脱氧钢的切削曲线

a—试样 1-1; b—试样 1-2; c—试样 1-3

3.3 力学性能结果

所炼钙钛脱氧钢及国家标准 Y45Ca 钢的力学性能如表 2 所示,钢材性能符合国家标

准;从样品 1-3 可看出,在一定含量范围内,锡对钢材的力学性能无明显的影响。

表 2 所冶炼的 Y45CaSTi 力学性能

试样号	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%	硬度 HB(≤)
1-1	433	759	21.5	51.0	179
1-2	448	794	18.9	55.6	187
1-3	452	754	21.8	51.6	164
GB 8731-88 Y45Ca		600~745	12	26	241

4 结论

所炼含锡易切削钢的成分及力学性能符合国家相近钢材的标准,易切削性能良好,在钙钛脱氧钢中加入少量锡可有效提高钢材的易切削性能,而对其力学性能无明显的不利影响。

参考文献

- 1 项程云. 合金结构钢. 北京:冶金工业出版社,1999:432,特殊钢丛书
- 2 Pennington J N. "Green" steel eliminates lead. Modern Metals (USA), Dec., 1999, 55(11): 38
- 3 Somekawa M, Kaiso M, Matsushima Y, Yaguchi H. Free cutting steels without lead addition. Kobe Research and Development, 2001, 51(1): 13
- 4 Radulescu AG, Ashton JD, Broughton LR, Dallmann JG. Machinability comparison of tin-bearing replacement for free-machining steels. Iron and Steel Society/AIME, 2001, 39: 45
- 5 Yamamoto S. Development of free cutting steel without lead. Netsu Shori (Journal of the Japan Society for Heat Treatment) (Japan), June 2000, 40(3): 104
- 6 Reynolds PE, Abernethy K, Gilroy SP. The effect of copper and tin on the properties of structural, wire rod and free cutting steels. The Recycling of Metals, June 1999: 231
- 7 Bernsmann G, Bleyemehl H, Ehl Ri Hassler. The making of free cutting steels with additions of lead, bismuth, tellurium, selenium and tin. Stahl und Eisen(Germany), 121(2): 87
- 8 Mason F. Free-machining steel, Unleaded style. American Machinist, 1991, 135 (12): 51
- 9 李联生,朱荣,郭汉杰,董杰,李丰功. 以锡代铅研制环保型易切削钢. 北京科技大学学报, 2003, 25 (4): 312

锡对钢材易切削性能及热塑性的影响*

殷浩¹ 朱荣¹ 李联生¹ 孙彦辉¹ 李亚波^{1,2}
周平^{1,2} 董杰²

(1 北京科技大学 2 莱芜钢铁集团公司技术中心)

摘要:通过硅钙合金和稀土的处理,研制了一种含锡的新型环保型易切削钢 YCaRESn,并进行了切削性能和力学性能测试及高温拉伸实验。结果表明,YCaRESn 钢的易切削性能良好,力学性能符合国家标准;在一定含量范围内,锡可有效改善钢材的易切削性能,对钢材的力学性能无明显的不利影响。稀土可改性钢中夹杂物,并可改善钢的高温热塑性。

关键词:易切削钢 锡 钙 稀土

INFLUENCE OF TIN ON THE MACHINABILITY AND HOT DUCTILITY OF FREE-CUTTING STEELS

Yin Hao¹ Zhu Rong¹ Li Liansheng¹ Sun Yanhui¹ Li Yabo^{1,2}
Zhou Ping^{1,2} Dong Jie²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Technological Centre,
Laiwu Iron and Steel Group)

Abstract: A novel type of environment-friendly free cutting steel bearing tin of YCaRESn has been developed by treatment with calcium-silicon alloy and rare earth. The machining and mechanical tests as well as the high temperature ductility testing of the steel were conducted. It is shown from the results that the YCaRESn free cutting steel possesses good machinability and mechanical properties, which meets the National Standard of free cutting steels. Tin can fairly improve the machinability of the steel, and does not impair its mechanical properties in a certain concentration range of tin in the steel. The Rare earth can modify the inclusions in the steel and enhance the hot ductility of the steel.

Keywords: free cutting steel tin calcium rare earth

1 引言

铅系易切削钢作为重要的特殊钢种,其力学和易切削性能兼优,产量在易切削钢中仅次于硫系居第二位,在机械制造和汽车工业中有重要的应用。然而,铅系易切削钢因其在生产过程中严重污染环境而逐渐被限产或取代^[1~8]。锡无毒,而且资源广泛(例如可用含锡废钢作为锡源),作为易切削元素是铅的很好替代物,用之生产环保型易切削钢既可降低生产成本,又可解决环境问题。但另一方面,含硫锡钢种有热脆倾向,可能导致连铸的坯裂及漏钢

* 国家自然科学基金和上海宝钢集团公司联合资助(No. 50274004)。

事故,为改进钢材的热塑性,进一步提高钢的力学和易切削性能,本课题在开发含锡易切削钢的基础上,利用钙和稀土处理含锡钢水,研究稀土对钢材的组织及性能的影响。

2 实验

2.1 冶炼及热加工

所用原料为鞍钢生产的 Q235 钢,其成分(%)为: C 0.15; Si 0.24; S 0.022; Mn 0.43; P 0.040。冶炼实验是在北京科技大学冶金及生态工程学院冶炼实验室的 100kg 感应炉中进行的。每次加入 80kg Q235 钢,熔化后加入适量保护渣(含 CaO 36%; SiO₂ 35%; MgO 18%; Al₂O₃ 11%)覆盖钢水以减少氧化。待炉温升至 1600℃后,加入中碳锰铁(成分(%)为 Mn 88.58; Si 2.34; C 1.68)和硅铝钙钡合金(成分(%)为 Si 47.30; Al 8.15; Ba 19.30; Ca 8.43; C 0.20; S 0.02; P 0.23)进行预脱氧,并用快速定氧测头及时监控钢液中氧活度,使之保持在 $(70 \sim 100) \times 10^{-6}$ 的水平。然后加入硫化亚铁(含 FeS 80%以上)、碳粉、中碳锰铁和锡粒调整钢的成分。紧接着向钢中插入 20m 硅钙合金包芯线(成分(%)为: Ca 28.4; Si 54.1; Al 1.39; 含 Ca-Si 粉 12.7g/m)和 2~5m 稀土金属包芯线(含稀土 30.4g/m)。最后停电,扒渣,将钢水倒入铁模中,铸成两支 40kg 的钢锭。

将上述钢锭在 1150℃左右,锻成 $\phi 50\text{mm}$ 和 $\phi 16\text{mm}$ 两种规格的圆棒,空冷至室温,前者用于切削实验;后者用于加工拉伸、硬度及金相试样。

2.2 切削试验

生产中钢材的易切削性能主要用刀具寿命评定。刀具寿命是指在一定切削条件下切削某种金属材料时,刀具的某一表面(如后刀面)磨损到规定程度时实际所承受的切削时间(T/min)。加工过程中刀具经历初期磨损、正常磨损和剧烈磨损三个阶段。就车削而言,一般认为硬质合金刀具后刀面磨损宽度 V_b 达 0.30mm 时为剧烈磨损,刀具已不能继续使用。切削实验是在北京理工大学切削技术研究室进行的。设备为 C630 卧式车床,安装有无级调速装置,车床刚性良好。实验刀具为 YT5 硬质合金机夹式可转位外圆车刀,其主要几何参数为:前角 $\gamma_0 = 10^\circ$,后角 $\alpha_0 = 6^\circ$,刃倾角 $\lambda_s = -3^\circ$,主偏角 $\kappa_r = 75^\circ$ 。首先将锻坯去皮,车成 $\phi 40\text{mm}$ 、长 300mm 的试样,然后用之在下述条件下进行车削实验:切削速度 $v = 100, 120, 140\text{m/min}$;进给量 $f = 0.21\text{mm/r}$;切削深度 $a_p = 0.5\text{mm}$;不使用切削液。连续车削试样一定时间(3~6min)后停车,取下刀具在读数显微镜下观察测后刀面的磨损情况。

另外,钢的易切削性能还要结合加工表面的粗糙度或光洁度、切屑的处理性即切削过程中切屑自动碎断和排除的难易程度来综合评定。

2.3 力学性能测试

用 $\phi 16\text{mm}$ 的圆棒加工标准力学试样,试样总长 80mm,中间测试段长 35mm,直径 6mm,两端夹持部分为 M12 的螺柱。拉伸试验是在北京科技大学新金属材料国家重点试验室的 MTS810 材料试验机上进行的。材料的硬度是在北京科技大学数力系力学实验室的 HB-3000B 布氏硬度计上测量的,钢球直径 10mm,保持时间 12s,硬度样的直径 14mm,高 12mm,钢球打在每个试样的中心,打 3 个试样,取平均值。

2.4 高温拉伸实验

试样总长 120mm, 直径 10mm, 两端为 M10 的螺柱。不同温度下的拉伸实验在北京科技大学热模拟实验室的 Gleeble1500 热模拟实验机上进行, 试样在氩气保护下升温, 升温速率为 20K/s, 保温时间为 1min, 拉伸速率为 0.05mm/s, 试样拉断后用水急冷, 然后测定计算钢的面收缩率, 同时计算机也自动记录了抗拉强度。

2.5 扫描电镜及能谱分析

将圆棒车成 $\phi 10\text{mm}$, 长 10mm 的圆柱, 沿锻造方向刨出平面, 在磨样机上依次用 400、800、1000、1200、1500 的水砂纸将试样磨平, 再用呢布(使用 1.5 的抛光剂)抛光。将抛光后的金相样品放在 LEO 1450 扫描电子显微镜(北京科技大学材料科学与工程学院测试中心电镜室)下观察钢中夹杂物的形貌、大小及分布, 然后由该机配备的 KEVEX sigma 能谱分析系统确定夹杂物的化学成分。

3 结果及讨论

3.1 冶炼实验结果

所炼的 YCaRESn 易切削钢的成分如表 1 所示。为了以后比较性能, 表中最后一行给出了一炉(Zh2)不含稀土的 Y45Sn 易切削钢的成分。

表 1 YCaRESn 易切削钢的成分(%)

炉号	钢号	C	Si	Mn	P	S	Sn	RE	Ca
0-2	YCaRESn	0.36	0.38	1.30	0.031	0.020	0.0069	0.046	0.002
0-3	YCaRESn	0.36	0.42	1.29	0.032	0.081	0.032	0.022	0.002
0-4	YCaRESn	0.39	0.58	1.32	0.030	0.110	0.085	0.029	0.002
0-5	YCaRESn	0.37	0.53	1.07	0.030	0.018	0.080	0.050	0.002
Zh2	Y45Sn	0.47	0.12	1.45	0.065	0.088	0.15		

3.2 易切削性能测试结果

切削过程平稳、排屑顺畅, 切屑主要呈“C”形, 随着切削速度的提高, 切屑逐渐由浅蓝色变为深蓝色, 加工表面粗糙度较低(即光洁度较高)。刀具后刀面磨损曲线如图 1 所示, 曲线平滑, 随着切削时间的延长, 曲线分为初始磨损、正常磨损两个阶段, 虽然试样已车到极限直径(车床主轴已达最大转速), 但刀具后刀面仍未达到严重磨损程度。以上三方面测试结果表明所开发的 YCaRESn 钢的易切削性能良好, 其中试样 0-3 的性能最好。

3.3 力学性能结果

表 2 所列数据表明, YCaRESn 易切削钢的各项力学性能指标已达到或超过国家标准 GB 8731—88 中相近易切削钢种 Y45Ca 的力学性能。

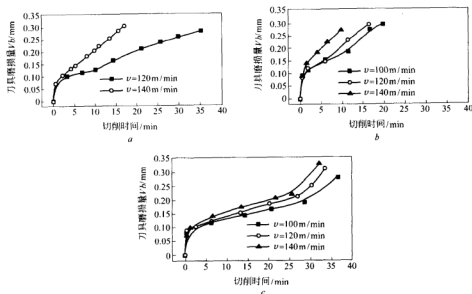


图 1. YCaRESn 易切削钢的切削曲线

a—试样 0-2; b—试样 0-3; c—试样 0-4

表 2 所冶炼的 Y45CaSTi 力学性能

试样号	钢号	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	延伸率/%	断面收缩率/%	硬度 HB(≤)
0-2	YCaRESn	456	752	23.7	62.5	187
0-3	YCaRESn	517	785	21.6	49.1	187
0-4	YCaRESn	503	801	21.3	47.6	173
0-5	YCaRESn	427	706	20.5	48.9	135
GB 8731-88	Y45Ca		600~745	12	26	241

3.4 高温拉伸实验结果

图 2 上下两条曲线分别为不含稀土的 Y45Sn 易切削钢和 YCaRESn 钢在不同温度下的拉伸曲线。显然,二者的脆性温度相差甚远,前者在 700~750℃ 之间;后者在 950℃ 左右,更接近连铸坯壳的温度,此时钢的热塑性较差,可能造成坯裂或漏钢。由此,可看出适当的稀土处理可改进锡易切削钢的高温热塑性,从而减少连铸的坯裂和漏钢现象。

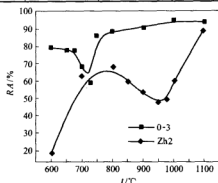


图 2 含稀土与不含稀土的锡易切削钢的热塑性曲线

用钙和稀土联合处理研制低碳易切削钢[●]

周 平^{1,2} 董 杰² 朱 荣¹ 李联生¹ 殷 浩¹

(1 北京科技大学 2 莱芜钢铁集团公司技术中心)

摘 要:在 50kg 的真空感应炉中用硅钙合金和稀土金属处理了含硫的 Q235 钢,研制了一种新型的环保型易切削钢,并进行了切削性能和力学测试。借助于扫描电镜和能谱分析技术详细研究了钢中的夹杂物。结果表明,适量加入钙和稀土,可明显改性钢中的硫化物夹杂、有效改善钢的易切削性能,对钢材的力学性能无不利影响。

关键词:易切削钢 稀土 钙

DEVELOPMENT OF LOW CARBON FREE CUTTING STEEL THROUGH CALCIUM-RARE EARTH TREATMENT

Zhou Ping^{1,2} Dong Jie² Zhu Rong¹ Li Liansheng¹ Yin Hao¹

(1 University of Science and Technology Beijing

2 Technological Centre, Laiwu Iron and Steel Group)

Abstract: A novel type of environment-friendly free cutting steel has been developed by treatment of the sulphur-bearing Q235 steel with calcium and rare earth elements in a vacuum induction furnace of 50 kg. The machining and mechanical tests of the steel were conducted. The inclusions in the steel were studied in detail in terms of SEM and EDS. It is shown from the results that adding suitable amount of calcium and rare earth elements can remarkably modify the sulphide inclusions in the steel and fairly improve the machinability of the steel, and does not impair its mechanical properties.

Keywords: free cutting steel rare earth elements calcium

1 引言

易切削钢作为一种重要的特殊钢,自 1920 年在美国发明并正式投入生产以来已有 80 多年的历史。随着机械制造和汽车工业的迅速发展,其需求量不断增长,全世界年消耗量达 400 万 t 以上,国内年需求量约为 40 万~50 万 t。然而目前我国易切削钢的年生产能力仅为 3 万多 t(日本易切削钢产量占其特种钢产量的 8%),而且,钢材的成分和质量都不稳定,品种也较少,每年需要大量进口(据海关统计,我国每年进口的易切削钢热轧盘条就达 8 万~11 万 t)。因此,开发新型易切削钢对于我国的国民经济可持续发展具有非常重要的意义。

我国的稀土资源丰富,稀土在钢铁中有广泛的应用。大量资料表明,稀土对于净化钢

● 国家自然科学基金和上海宝钢集团公司联合资助(No. 50274004)。

液、改变钢中夹杂物形态、大小和分布有明显作用,而钢中夹杂物的形态是影响钢材易切削性能的关键因素^[1,3]。本实验用硅钙合金和稀土金属处理含硫的 Q235 钢,研究稀土对钢中夹杂物的形态及钢材性能的影响。

2 实验

2.1 冶炼

所冶炼 Y20CaRE 钢的成分是参考国标 GB 8731 有关规定设计的。所用原料为鞍钢生产的 Q235 钢,其成分(%)为: C 0.15; Si 0.24; S 0.022; Mn 0.43; P 0.040。冶炼是在北京科技大学材料科学与工程学院高温合金冶炼实验室的 50kg 真空感应炉中进行的,实验温度为 1600℃,真空度为 1×10^{-2} Pa。

每炉熔化 35kg Q235 钢,熔清后先加入 25g Ca-Si 粉(含 Ca 28.4%; Si 54.1%; Al 1.39%)脱氧,然后顺序加入不同量的金属锰、碳粉、硅、磷铁(其中含 P 17%)及硫化铁(FeS 纯度为 80%~100%,相当于含 S 32.83%~36.48%)以调整钢水成分。再加入 25g Ca-Si 粉和 60~120g 混合稀土处理钢水,搅拌 2min 后解除真空,将钢水倒入模中,浇铸成圆锭。

2.2 热加工

将铸锭放于马弗炉中加热至 1150℃保温一段时间后,将其锻成 $\phi 50$ mm 和 $\phi 16$ mm 两种规格的圆坯,在空气中冷却至室温备用,前者用于切削实验;后者用于加工拉伸、硬度及金相试样。

2.3 切削性能实验

钢材的易切削性能主要通过刀具寿命间接评定。刀具寿命是指在一定切削条件下切削某种金属材料时,刀具的某一表面(如后刀面)磨损到规定程度时实际所承受的切削时间(T/min)。车削过程中刀具经历初期和正常磨损最后达到剧烈磨损即寿命终点,一般认为硬质合金车刀后刀面磨损宽度(V_b)达 0.30mm 时为剧烈磨损。切削实验是在北京理工大学切削技术研究室进行的。设备为 C620-3 型卧式车床,有调速装置,车床刚性良好。实验刀具为 YT14 硬质合金机夹式可转位外圆车刀,其几何参数为:前角 $\gamma_0 = 10^\circ$ 、后角 $\alpha_0 = 6^\circ$ 、刃倾角 $\lambda_s = -3^\circ$ 、主偏角 $\kappa_r = 75^\circ$ 。切削条件为:保持进给量 $f = 0.21\text{mm/r}$,切削深度 $a_p = 0.5\text{mm}$,切削速度 $v = 120, 140\text{m/min}$;不使用切削液。首先将锻坯车去外皮,加工成 $\phi 40$ mm 的试棒,然后在上述条件下用其进行车削实验。每经一定的车削时间(比如一两刀后),停车取下刀具在读数显微镜下观察并测量刀具后刀面的磨损情况。

另外,钢的易切削性能还要结合加工表面的粗糙度或光洁度及切屑的处理性(即切削过程中切屑自动碎断和排除的难易程度)来综合评定。

2.4 力学性能测试

用 $\phi 16$ mm 的圆棒加工标准力学试样,试样总长 80mm,中间测试段长 35mm,直径 6mm,两端夹持部分为 M12 的螺柱。拉伸试验是在北京科技大学新金属材料国家重点试验室的 MTS810 材料试验机上进行的。材料的硬度是在北京科技大学力学系力学实验室的

HB-3000B 布氏硬度计上测量的, 钢球直径 10mm, 保持时间 12s, 硬度样的直径 14mm, 高 12mm, 钢球打在每个试样的中心, 打 3 个试样, 取平均值。

2.5 扫描电镜及能谱分析

金相样品的观察面与钢坯热加工时的变形方向平行, 即先从 $\phi 16\text{mm}$ 的圆棒上车下 $\phi 12\text{mm}$, 高约 10mm 的一个圆柱, 再沿其轴向铣出两个相互平行的平面, 其中一个面距轴线约 2mm 作为观察面。然后依次用 400、800、1000、1200、1500 号的水磨砂纸将试样磨平, 再用呢布加金刚砂抛光膏将其抛光, 最后用清水将金相试样冲洗干净。

将上述磨光金相样品放在 LEO 1450 扫描电子显微镜(北京科技大学材料科学与工程学院测试中心电镜室)下运用背散射技术观察分析钢中夹杂物的形貌、大小及分布, 然后由该机配备的 KEVEX sigma 能谱微分析系统确定夹杂物的化学成分。

3 结果及讨论

3.1 冶炼实验结果

所熔炼 Y20RE 易切削钢的成分如表 1 所示。为了便于比较, 同时列出了 Y20、Y15Pb 两钢种国家标准易切削钢的成分。从表 1 中可以看出, 前两炉炼的钙稀土易切削钢的主要成分与 Y20 的接近。

表 1 Y20CaRE 钢的成分(%)

取样号	钢号	C	Si	Mn	P	S	RE
2-1	Y20CaRE	0.22	0.26	0.97	0.040	0.096	0.036
2-2	Y20CaRE	0.19	0.28	0.89	0.048	0.10	0.026
2-3	Y20CaRE	0.22	0.31	0.83	0.050	0.25	0.018
2-4	Y20CaRE	0.19	0.30	0.77	0.040	0.26	0.024
GB/T 8731—1988	Y15Pb	0.10~0.18	≤0.15	0.80~1.20	0.05~0.10	0.23~0.33	
GB/T 8731—1988	Y20	0.17~0.25	0.15~0.35	0.70~1.00	≤0.06	0.08~0.15	

3.2 切削性能测试结果

切削过程平稳, 排屑顺畅, 切屑主要呈“C”形, 随着切削速度的提高, 切屑逐渐由浅蓝色变为深蓝色, 加工表面粗糙度较低; 四炉钢六个试样的切削试验的车刀后刀面磨损曲线如图 1 所示, 经过 30min 的车削试验, 刀具后角磨损量 V_b 远小于 0.30mm, 说明钢材易切削性能很好。另外, 通过对比可以看出, 试样 2-1 和 2-2 比后两种易切削性能好, 这是由于它们的稀土及锰含量比后两炉高, 硫含量也适度。

3.3 力学性能测试结果

所炼 Y20CaRE 钢及国家标准易切削钢种 Y20、Y15Pb 的力学性能数据如表 2 所示。四炉钢的抗拉强度、伸长率及断面收缩率均达到了 Y20 钢的标准, 但硬度需适量增加。其中第四炉由于碳和锰含量比其他三炉低, 其强度也稍低。

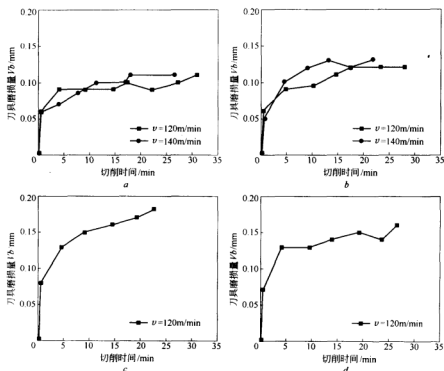


图1 Y20CaRE 钢切削刀具磨损曲线

a—试样 2-1, 刀具 YT14; b—试样 2-2, 刀具 YT14; c—试样 2-3, 刀具 YT14; d—试样 2-4, 刀具 YT14

表2 Y20CaRE 及国家标准钢(GB/T 8731—1988)的力学性能

试样号	钢号	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	断面收缩率/%	硬度 HB(≤)
2-1a	Y20CaRE	362	523	29	62	152
2-1b	Y20CaRE	332	523	32	63	124
2-2a	Y20CaRE	362	510	23	65	123
2-2b	Y20CaRE	353	504	26	63	129
2-3a	Y20CaRE	469	607	15	55	146
2-3b	Y20CaRE	498	622	15	55	146
2-4a	Y20CaRE	348	489	30	66	135
2-4b	Y20CaRE	375	495	26	59	137
GB/T 8731—1988	Y15Pb		390~450	≥22	≥36	170
GB/T 8731—1988	Y20		450~600	≥20	≥30	175

3.4 扫描电镜及能谱分析结果

图2所示分别为Y20CaRE易切削钢夹杂物的背散射电子像。试样2-1和2-2中的夹杂物均呈球形或纺锤形,试样2-3的球化效果不佳,因此,前两炉钢的易切削性能比后两炉好。能谱分析表明,球形复合夹杂中白亮部分稀土为稀土硫化物,而灰色和黑色部分是Mn、Ca、RE、S、O等元素形成的复杂化合物,长条的夹杂物为钢材热加工过程中变形的

MnS。由此可看出,稀土元素对钢中夹杂物有很强的变质球化作用,良性夹杂有助于改进钢材的易切削性能^[1]。

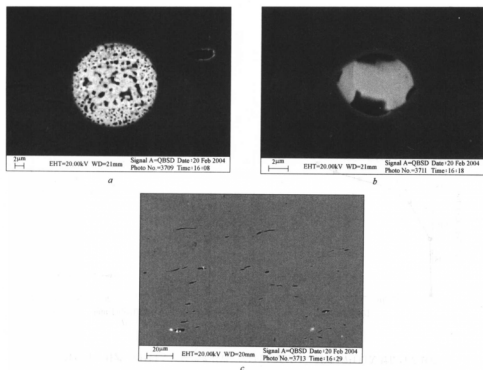


图2 Y20CaRE 易切削钢中夹杂物的背散射电子像

a—试样 2-1;b—试样 2-2;c—试样 2-3

4 结论

所炼 Y20CaRE 钢的易切削性能良好,其力学性能亦达到或超过国家标准(GB/T 8731—1988)中 Y20 易切削钢的主要指标。使用金属钙和稀土对含硫钢进行控制脱氧,可改变钢中硫化物的性质、形状、大小及分布,从而有效地改善钢材的易切削性能,对钢材的力学性能无不良影响。Y20CaRE 钢在生产和使用过程对环境友好,是一种环保型易切削钢。

参考文献

- 1 项程云. 合金结构钢. 北京:冶金工业出版社,1999
- 2 张敬泽,译. 无铅易切削钢. American Machinist, Cleveland, Penton Publishing Inc., 1991, 135 (10):19
- 3 王龙妹,杜廷,卢先利,邵义. 稀土在钢中应用的热力学基础和作用机理研究. 中国稀土学报,2002, 20 专辑:68
- 4 江来珠,崔昆. 易切削相组成、形态及面积分数对硫系易切削钢切削性能的影响. 机械工程学报,1993, 29(2):58
- 5 姜德春,吴晓春,崔昆,等. 易切削钢中稀土夹杂物类型的预测. 钢铁研究,1995, 84(3):29

脉冲电流作用下钢液中电磁场分布的数值计算[●]

张 荣 李玲珍 何 鹏 苍大强

(北京科技大学)

摘 要:通过用 ANSYS 软件对脉冲电流作用下钢液中电磁场分布的数值模拟,得到了钢液中电流密度、磁感应强度、电磁力的分布情况,计算了不同峰值脉冲电流产生的电磁力,分析认为,电磁力碎断枝晶不是脉冲电流细化钢凝固组织的主要原因。

关键词:脉冲电流 ANSYS 电磁场 数值计算

NUMERICAL COMPUTATION OF THE ELECTROMAGNETIC FIELD DISTRIBUTION IN MOLTEN STEEL WITH PULSED CURRENT

Zhang Rong Li Lingzhen He Peng Cang Daqiang

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract:In this paper, with the FEM analysis software-ANSYS, the electromagnetic field in molten steel while applying pulsed current was simulated, and the distribution of current density, magnetic flux density and electromagnetic force in molten steel were studied. The deferent electromagnetic force under deferent pulsed current was computed, the results show that breaking dendritic by electromagnetic force is not the main reason for pulsed current in improving steel solidification structure.

Keywords:pulsed current ANSYS electromagnetic field numerical computation

1 引言

以脉冲电流来细化金属类材料的凝固组织是近年来兴起的研究课题。研究发现在金属的凝固过程中施加脉冲电流能够有效细化组织,提高金属的力学性能^[1,2]。由于金属材料的凝固过程是一个非平衡的、非线性和复杂的动态过程,目前对其细化机制的认识还不清楚。通常情况下金属液温度很高,无法直接测量金属液内部与电磁场相关的各种数据,使这一领域的研究变得更加困难。本文通过运用大型有限元软件 ANSYS 对钢液凝固过程中脉冲电流作用下电磁场的计算与分析,研究脉冲电流作用下钢液中的电流密度、磁感应强度和电磁力的分布,以便进一步明确脉冲电流在金属凝固过程中的作用机制。

2 物理模型

实验室试验时,通常采用图 1 所示装置向金属液施加脉冲电流,该装置由坩埚、钨电极和脉冲发生器组成。坩埚中钢样加热熔化后,插入电极,进行脉冲电流处理。试验中坩埚内

径 2.8cm, 钢液高度 5cm, 钨电极半径 0.2cm, 电极中心距坩埚中心 1.4cm, 电极插入深度为 5cm(即插入到坩埚底面)。

3 电磁场分布的数学模型

在建立数学模型之前, 为方便计算, 在不影响模拟结果的情况下提出以下几点假设:

(1) 坩埚中钢液基本静止, 忽略外部环境及电磁力造成的微小扰动, 将钢液视为一刚体, 不考虑其流动性;

(2) 钢液温度大于 1500℃, 在脉冲作用的极短时间内, 忽略钢液相对微小的温度变化, 计算中模型内温度值统一恒定。

实验中电流由阳极通过钢液流向阴极, 计算前将整个求解域离散成 n 个单元, 假设单元内的电阻率和电势恒定。对于任一内部单元, 用沿坐标方向的电流约束来等效熔体单元中的电流, 与其有电流交换的单元共有 6 个, 如图 2 所示。

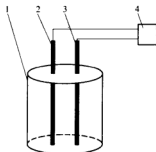


图 1 物理模型示意图

1—钢液; 2, 3—钨电极; 4—脉冲发生设备

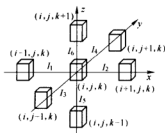


图 2 单元间电流交换示意图

由欧姆定律和基尔霍夫定律可以得到:

$$I_1 = \rho_1 (\varphi_i - \varphi_{i-1}) \quad (1)$$

$$I_2 = \rho_2 (\varphi_{i+1} - \varphi_i) \quad (2)$$

$$I_3 = \rho_3 (\varphi_j - \varphi_{j-1}) \quad (3)$$

$$I_4 = \rho_4 (\varphi_{j+1} - \varphi_j) \quad (4)$$

$$I_5 = \rho_5 (\varphi_k - \varphi_{k-1}) \quad (5)$$

$$I_6 = \rho_6 (\varphi_{k+1} - \varphi_k) \quad (6)$$

$$I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5 + I_6 = 0 \quad (7)$$

式中 $I_1 \sim I_6$ ——分别为如图 2 所示 6 个单元的电流;

$\varphi_i, \varphi_j, \varphi_k$ ——分别为单元 (i, j, k) 的电位;

$\varphi_{i-1}, \varphi_{i+1}, \varphi_{j-1}, \varphi_{j+1}, \varphi_{k-1}, \varphi_{k+1}$ ——分别为如图 2 对应单元的电位;

$\rho_1 \sim \rho_6$ ——分别为相应电流通道的电导。

对于任一内部单元都有一组类似(1)~(7)的方程, 对于边界单元在一定的边界条件下也有对应的一组方程, 这样对于 n 个单元有 $(n-1)$ 组独立方程, 选择一个单元为参考点时, 方程组可以唯一地确定整个模型区域的电位分布和电流分布。

电流产生的磁场采用 Biot-Savart 定律计算, 模型内 p 点的磁感应强度为:

$$B_p = \mu_0 / 4\pi \int_V J_q r^0 / r^3 dV \quad (8)$$

式中 B_p ——试样内 p 点的磁感应强度；

J_q —— q 点电流密度；

V ——电流分布区域；

r^0 —— p 点到 q 点的径向矢量；

r —— p 点到 q 点的距离。

根据安培定律,单位体积中的电磁力为电流密度和磁感应强度的矢量积:

$$F = j \times B \quad (9)$$

在本模型中,给定初始条件及边界条件,利用上述公式便可计算出物理模型中的电流密度、磁感应强度及电磁力分布情况。

4 结果分析及验证

计算中有关物理量的取值如下:钢液电阻率 $1.4 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$,相对磁导率为 1,钨电极电阻率 $4.39 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$,相对磁导率为 1,脉冲电流频率 1Hz,占空比 1%。脉冲电流的峰值分别取 1A、10A、20A、30A、40A、50A、60A、70A、80A、90A、100A,建立如图 3 所示的坐标系进行计算。

图 4~图 6 分别为峰值电流为 50A 时计算得到的电流密度、磁场强度、电磁力的分布图。

图 4 为电流密度分布矢量图。可以看出,电极及其附近钢液中的电流密度比较大,可见两根电极的插入位置对电流分布有比较大的影响。在 z 方向上,电流主要分布在钢液上半部分,电流密度随深度的增加而减小。计算表明,对于任一给定的脉冲电流值,存在一个电极的有效深度,该深度以下的电极部分起到的作用很小,甚至可以忽略不计,脉冲电流越大,这一位置越深。

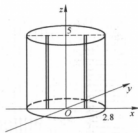


图 3 坐标系

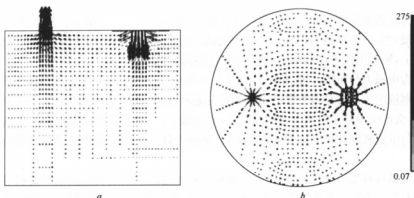


图 4 $y=0$ 截面(a)和 $z=5cm$ 截面(b)电流密度分布矢量图

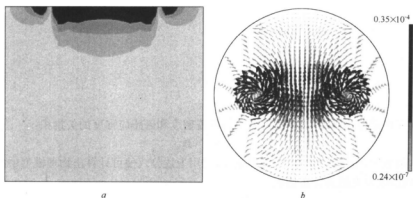


图5 $y=0$ 截面磁感应强度分布云图(a)和 $z=5\text{cm}$ 截面磁感应强度分布矢量图(b)

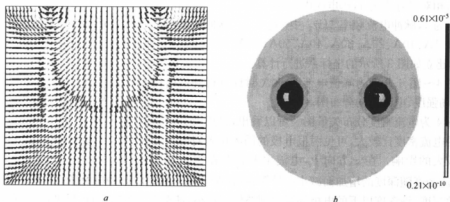


图6 $y=0$ 截面电磁力分布矢量图(a)和 $z=5\text{cm}$ 截面电磁力分布云图(b)

图5为磁感应强度分布图。由图可以看出,磁感应强度的分布沿 x 轴和 y 轴对称,主要是两根电极产生的环形磁场,当两个磁场叠加后,磁感应强度的最大值出现在电极的周围。在 z 方向上,随着电流密度的减少,磁感应强度逐渐降低。

图6为电磁力分布图。可以看到,电磁力方向由四周指向钢液中心,即整体来看是一个向内压缩钢液的力。这是因为导电流体中有电流通过时,在电流和由电流产生的磁场的综合作用下,会产生垂直于电流方向的收缩力,即文献中^[3,4]所提到的脉冲电流产生的电磁收缩效应。与电流密度和磁感应强度分布类似,电磁力最大处在电极附近,离电极越远电磁力越小。

由于金属材料凝固过程的复杂性,目前对于脉冲电流细化金属凝固组织的机理还不清楚。有研究者认为脉冲电流因为收缩效应产生的电磁压缩力能够将树枝晶打断,从而阻止树枝晶生长并增加初始晶核的数量是导致凝固组织细化的主要原因^[2]。本文对不同峰值脉冲电流条件下产生的最大电磁力进行了计算,计算结果如图7所示。

图7表明,电磁力最大值随峰值电流的增大而增大,这与文献[3,4]得出的结论一致。在实验室中采用以上参数的脉冲电流对钢液进行处理,得到试样的凝固组织都有不同程度的细化,而且电流在50A以下,等轴晶的比例随峰值电流的加大而增大,由此推测电磁力应该是晶粒细化的影响因素之一,但当峰值电流加大到50A以上时这一规律不再明显,出现这一现象的原因有待以后进一步研究。

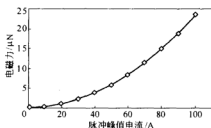


图7 钢液内部电磁力最大值
随电流大小变化曲线

文献[5]指出,打断枝晶最小力为1.0~1.5mN。但从图7的数据看出,各峰值电流作用下的电磁力的最大值均远未达到这一临界范围,显然不可能将树枝晶打断,因此电磁力打断枝晶不应该是脉冲电流细化凝固组织的主要原因。

5 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 电流和磁场主要分布在电极中以及两根电极之间的钢液中。每一脉冲电流值都有一个电极插入的有效深度,该深度以下的电极部分起到的作用很小,甚至可以忽略不计,脉冲电流越大,这一位置越深。

(2) 由于电磁收缩效应,脉冲电流在钢液中产生的电磁压缩力由钢液四周指向中心位置,电磁力的最大处在两根电极附近,离电极越远的区域电磁力越小。

(3) 计算结果与已有的研究结论比较表明,电磁力碎断枝晶并不是脉冲电流细化钢凝固组织的主要原因。

参考文献

- 唐勇,王建中,苍大强. 电脉冲对高碳钢凝固组织的影响. 钢铁研究学报, 1999, 11(4): 44~47
- 鄢红春,何冠虎,周本谦,秦荣山,郭敬东,沈以赴. 脉冲电流对 Sn-Pb 合金凝固组织的影响. 金属学报, 1997, 33(4): 352~358
- Okazaki K, Kagawa M, Conrad H. An evaluation of the contributions of skin, pinch and heating effects to the electroplastic effect in titanium. Material Science and Engineering, 1980, 45: 109~116
- 何树先,王俊,孙宝德,周尧和. 电脉冲对金属铝箔的作用. 中国有色金属学报, 2002, 5: 173~177
- 蔡开科. 浇注与凝固. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 66

电脉冲处理对电工钢凝固组织影响试验研究

李红雨 王静松 许建国 石向东 张莉霞 薛庆国

(北京科技大学)

摘 要:本文采用电脉冲处理的方法,进行了改善电工钢凝固组织试验研究。试验室研究发现,通过电脉冲处理,电工钢试样的凝固组织发生显著变化,等轴晶比例从 40% 提高到 90% 以上,并且尺寸均匀。在连铸生产中实施电脉冲处理改善电工钢板坯凝固组织的工业试验取得明显效果,中间包钢水经电脉冲处理后,连铸坯等轴晶比例从未经处理的 6% 提高到 30%,柱状晶长度从未经处理的平均 9.3mm 减小到处理后的平均 5.8mm,柱状晶宽度从平均 7mm 减小到 4.3mm。同时,工业试验所采用的试验装置及工艺未对现行连铸生产工艺产生任何不良影响。

关键词:电脉冲 电工钢 板坯

EXPERIMENTAL RESEARCH OF ELECTRIC PULSE TREATMENT ON ELECTRICAL SHEET STEEL SOLIDIFIED STRUCTURE

Li Hongyu Wang Jingsong Xu Jianguo Shi Xiangdong

Zhang Lixia Xue Qingguo

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Research work of adopting Electric Pulse Treatment (EPT) to improve quality of electrical sheet steel is introduced in this article. In lab research, after liquid steel had been treated by EPT, solidified structure of specimen is changed obviously; equiaxed zone ratio is increased from 40% (untreated) to over 90% (treated). Industrial tests of EPT on concasting slab process to improve slab inner quality had been carried out in a steel plant. Results are: equiaxed zone ratio in concasting slab increased from 6% (untreated) to over 30% (treated). At same time the width of columnar crystal is decreased from 7mm to less 4.3mm, and length of columnar crystal is decreased from 9.3mm to less 5.8mm. In carrying out of industrial test, EPT process and equipment is working stably and effectively, concasting slab process had not been disturbed.

Keywords: electric pulse electrical sheet steel slab

1 引言

当电工钢硅含量较高时,连铸坯柱状晶十分发达,造成轧制过程中变形不均,导致冷轧电工钢薄板出现凹凸不平的波纹,这种缺陷被称为瓦楞状缺陷。此类缺陷不仅影响成品钢板的外观,而且使制造铁心时的叠片系数降低、电磁效率降低并使绝缘膜层间电阻降低,直接影响产品的使用性能和寿命。消除瓦楞状缺陷,最有效的办法是扩大等轴晶区,可以通过降低浇铸温度、施加电磁搅拌等手段加以解决,其中以电磁搅拌效果最为明显,成为目前生产中采用最广泛的方法。通过开发连铸电磁搅拌工艺,可以使电工钢连铸坯等轴晶率达到

50%以上^[1~3]。虽然电磁搅拌技术在提高电工钢连铸坯等轴晶比例上取得了较好的效果,但是冶金工作者仍在继续努力开发提高电工钢连铸坯等轴晶率的新技术。前期所进行的电脉冲处理改善金属凝固组织的研究工作取得大量成果^[4,5],通过进一步的试验室试验和工业试验研究,该技术有望成为改善连铸坯质量的有效手段。

本文介绍的研究工作包括:电脉冲处理改善电工钢凝固组织试验室研究,以及电脉冲处理改善电工钢连铸坯板凝固组织工业试验所取得的初步结果。

2 试验室研究

2.1 试验方法

将废钢、75%硅铁配成如下化学成分(质量分数)的电工钢:C 0.04%~0.06%;Si 2.4%~2.6%;Mn 0.22%~0.24%;P 0.016%~0.03%;S 0.016%~0.03%。用25kg中频感应炉进行熔化,钢水温度控制在1540~1550℃,保温10min供电脉冲处理使用。

处理方法如图1所示。电脉冲处理装置为自行研制的电脉冲发生器。为了考察电脉冲处理对电工钢凝固组织的影响,对同一炉钢水采用固定的电脉冲处理参数进行处理。在处理过程中,每隔30s,使用 $\phi 40\text{mm} \times 80\text{mm}$ 金属样杯取一个试样(小钢锭),随后沿中心纵剖、研磨、抛光,并采用过二硫酸铵侵蚀,扫描仪扫描记录凝固组织,并进行分析,考察电脉冲处理对电工钢小钢锭凝固组织的影响。对电脉冲处理结果的考察是通过观察凝固组织的变化来确定的。

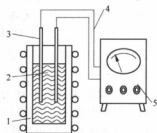


图1 电脉冲处理试验方法示意图
1—感应炉;2—钢水;3—金属陶瓷电极;
4—电缆;5—脉冲发生器

2.2 试验结果及分析

试验室研究结果如图2所示。图2a为未经电脉冲处理试样的典型凝固组织。凝固组

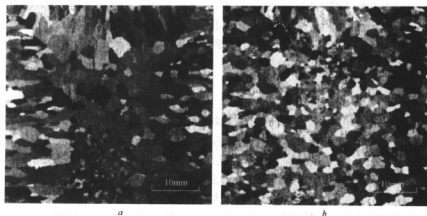


图2 电脉冲处理前后试样凝固组织变化
a—未处理;b—处理后

织中柱状晶十分发达,中心有少量非常细小的等轴晶组织,经测算等轴晶率为 40%,晶粒尺寸相差悬殊,凝固组织很不均匀。经过处理后的试样照片如图 2b 所示,与图 2a 对比,凝固组织变化明显,除存在极少量的与柱状晶类似的等轴晶链外,已经没有明显的柱状晶区。整个试样全部转变为等轴晶结构,等轴晶率大于 90%,晶粒尺寸明显均匀化。通过对电脉冲处理前后凝固组织的对比可以认为,如图 2b 所示的凝固组织对于消除轧制中的瓦楞缺陷十分有利。

3 电脉冲处理改善电工钢连铸板坯凝固组织工业试验

3.1 试验方法

电脉冲在线连续处理是在现行连铸工艺不做任何变动的条件下,通过预先安装在中间包上的专用电极对中间包内钢水实施连续的电脉冲处理。试验方法如图 3 所示。电脉冲处理后的钢水随即进入结晶器,在正常连铸工艺条件下凝固,将处理效果固定下来,随后在连铸坯上取样进行理化检验,并对检验结果进行对比分析。主要研究内容是,对比研究电脉冲处理前后连铸坯凝固组织的改善效果,分析该技术对现行连铸生产工艺的影响。

本次工业试验是在大生产板坯连铸机实施的。本浇次共浇铸 3 包钢水,总量约 500t。其主要成分(质量分数)为: C 0.002%~0.004%, Si 1.4%~1.5%, Mn 0.20%~0.25%, P 0.006%~0.01%, S 0.004%~0.006%。

为保证生产工艺的一致性,试验在一个浇次内完成。在开浇正常并达到正常拉速后,在浇铸第一包钢水时取未经电脉冲处理的空白样。第二包钢水开浇后启动电脉冲发生器开始进行处理,每个参数处理一包钢水,每包钢水取两次试样,每个试样长度不小于 100mm,以备后一步的理化检验。待铸坯冷却后,采用最常用的同时也是最直观的内部质量检验方法——低倍组织检验来评价试验效果。

3.2 试验结果

电工钢连铸板坯电脉冲处理前后的横断面凝固组织如图 4 所示。从图 4a 可以清楚地看到,凝固组织由表面细等轴晶区、柱状晶区以及中心很少量的粗等轴晶区组成。经过对铸坯不同晶区进行测算,等轴晶区面积仅占铸坯断面的 6%,柱状晶粗大发达,在柱状晶区内存在晶间裂纹。经过电脉冲处理后,电工钢连铸板坯凝固组织发生明显变化。从图 4b 可以看出,连铸坯心部等轴晶区所占比例明显增加,达到 30%。柱状晶长度从未处理的平均 9.3mm 减小到平均 5.8mm,柱状晶宽度从平均 7mm 减小到 4.3mm。同时,工业试验所采用的试验装置及工艺未对现行连铸工艺产生任何不良影响。

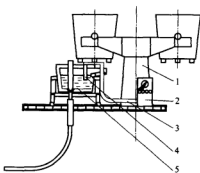


图 3 电脉冲处理工业试验装置示意图

1—钢包回转台;2—电脉冲发生器;
3—电缆;4—电极组件;5—中间包

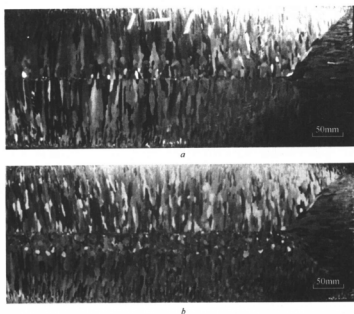


图4 电脉冲处理前后电工钢板坯凝固组织变化

a—未处理;b—处理后

3.3 凝固组织变化分析

铸坯凝固组织的变化,究其原因是电脉冲处理改变了电工钢钢水凝固过程造成的,其中包括形核过程和长大过程。下面利用图5分析电工钢钢水经过电脉冲处理后,凝固过程的变化。

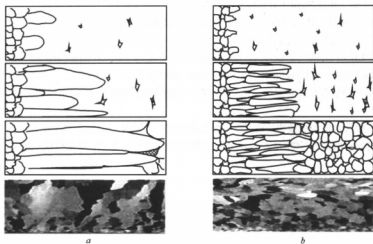


图5 不同处理工艺连铸坯凝固过程示意图

a—未处理;b—处理后

图 5a 表示未经电脉冲处理连铸坯的凝固过程。在正常连铸生产过程中,由于电工钢所具有的特点,钢水中的形核核心很少,造成连铸坯柱状晶在没有阻挡的条件下生长得十分发达。在凝固的末期,极少的晶核在铸坯中心凝固,而使连铸坯凝固组织十分粗大。这些特点对提高电工钢产品质量造成很大影响,其恶劣影响体现在两个方面:一方面,对连铸坯内部质量有影响。发达的柱状晶导致枝晶间元素偏析、杂质聚集,使晶界强度下降而导致裂纹容易生成,同时由于柱状晶晶界平直,裂纹沿晶界的扩展没有阻碍,而使连铸坯裂纹严重。另一方面,由于柱状晶过于发达而导致轧制变形不均匀,产生瓦楞状板形缺陷,严重影响产品质量。

图 5b 表示在电脉冲处理作用下,钢水中的形核核心明显增加,柱状晶生长过程不断地被新生晶粒阻挡,柱状晶区变小,等轴晶区扩大,柱状晶形态也发生了明显改变,长宽比变小,柱状晶开始向等轴晶转化,同时连铸坯中心出现了较大的等轴晶区,等轴晶率达到 30%。这虽然与文献[6]、[7]进行的连铸电工钢方坯试验所达到的等轴晶率 88%相比有一定的差距,但是考虑到板坯连铸与方坯连铸的区别,通过初步工业试验即取得明显效果,可以预期,通过进一步对电脉冲处理工艺的优化,以及该工艺与现行连铸工艺的配合,在改善电工钢板坯质量、提高等轴晶率方面可以取得很好的效果。

4 结论

通过上述分析可得到以下结论:

- (1) 经电脉冲处理后的电工钢小钢锭等轴晶率从 40%提高到 90%;
- (2) 连铸电工钢板坯经电脉冲处理后,等轴晶率从 6%扩大到 30%,同时柱状晶尺寸明显减小;
- (3) 工业试验过程中,电脉冲处理工艺的实施未对连铸生产产生任何不良影响。

参考文献

- 1 何忠治. 电工钢. 北京:冶金工业出版社,1997: 427
- 2 周汉香. 新日铁板坯连铸机的铸流电磁搅拌器. 武钢技术,2004,42(2): 58
- 3 储双杰,等. 某些元素对硅钢性能的影响. 钢铁,1998,33(11): 68
- 4 王静松,等. Effect of electric pulse on microstructure of Al-Si alloy in liquid and solid state. Journal of University of Science and Technology Beijing,2004,11(2): 123
- 5 李平,等. 电脉冲孕育处理对方坯连铸 09CuPCrNi 钢凝固组织的影响. 北京科技大学学报,2004, 26(2): 219
- 6 薛庆国,等. 中间包钢水电脉冲处理对电工钢连铸坯组织的影响. 特殊钢,2004, 25(2): 53
- 7 王静松. 几种典型合金熔体电脉冲处理研究: [博士学位论文]. 北京:北京科技大学,2004

电脉冲处理对 HP295 钢铸坯凝固组织的影响

宋军涛 苍大强 章俊 宗燕兵 崔衡 何鹏 金翼

(北京科技大学)

摘 要:用不同的脉冲电流对 HP295 钢进行孕育处理,研究了不同的电脉冲参数对其宏观组织和微观组织的影响。结果表明,将处理过的钢液在空气中冷却,晶粒明显得到了细化、枝晶大大减少,经过电脉冲处理后的 HP295 钢的珠光体形态发生了显著的变化,布氏硬度明显提高。

关键词:电脉冲 孕育处理 布氏硬度

EFFECTS OF ELECTRIC PULSE TREATMENT ON SOLIDIFICATION STRUCTURE OF HP295 STEEL

Song Juntao Cang Daqiang Zhang Jun Zong Yanbing Cui Heng
He Peng Jin Yi

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Electric pulse was used to deal with liquid HP295 steel for modification and macrostructures and microstructures under different electric pulse parameter were observed. It is indicated that crystal grain was refined apparently and dendritic crystal was reduced obviously by means of air cooling. Pearlitic crystal of HP295 steel was found to have changed evidently after treated by electric pulse and Brinell hardness was increased remarkably.

Keywords: electric pulse modification Brinell hardness

1 引言

外加物理场处理技术是在金属凝固前或凝固过程中给金属熔体施加物理场,利用金属和物理场的相互作用,改善其凝固组织。该技术具有环境友好、操作简便等优点。目前该领域的研究热点主要集中在以下三个方面:(1)让电流通过金属熔体,即电流处理;(2)让金属熔体在磁场中凝固,即磁场处理;(3)对金属熔体进行超声波处理。

电脉冲处理技术(electro-pulse modification,简称 EPM)是一种全新的改善和控制液态金属凝固组织的方法^[1~5],其基本思路是对液态金属施加一种特殊的脉冲电场,通过改变液态金属的结构来改善金属的凝固组织。初步的实验室试验表明,电脉冲处理可以显著改善连铸坯的内部质量,在减轻铸坯的中心偏析、提高布氏硬度、改善凝固组织等方面具有明显的效果。

2 研究内容

本实验采用 HP295 钢,其化学成分如表 1 所示。

表 1 HP295 钢的化学成分(%)

C	Mn	Si	P	S
0.13~0.19	0.70~1.10	≤0.10	≤0.025	≤0.020

2.1 试验目的

在实验室条件下,通过调整脉冲发生设备的各种电参数,利用小钢锭来探索在工业条件下的连铸坯凝固的最优参数范围,以便确定合适的工艺参数,为将来的工业试验打下基础。

2.2 试验方法

本试验采用确定参数范围最有效的方法——正交试验法进行试验^[6],共做了 20 多组试验。试样经过除锈切成合适尺寸,每炉称量钢样 900g 左右装入刚玉坩埚内进行试验。所用电极直径 $\phi 4\text{mm}$ 的钨棒。在室温下,将钢样放入炉膛中加热,刚玉坩埚外套有石墨坩埚,并向炉内通入高纯氩气保护,以尽可能使炉内保持还原性气氛。当温度加热到 1600°C ,保温 20min,我们按设计好的试验方案在炉中进行电脉冲处理,等电脉冲孕育处理后,从炉中取出坩埚在空气中冷却。低倍组织检验采用酸浸法,即将电脉冲处理过的试验沿纵向切开,经过抛磨加工后,浸入 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的 1:1 的盐酸水溶液中侵蚀 20min 左右,取出后用无水乙醇清洗、吹干,以备观察。

根据之前对多个钢种的试验,表明电脉冲处理温度影响不是很大,且电流和频率有明显的最佳参数区域,故选择如下的混合正交表进行设计,如表 2 所示。

表 2 因素水平表

因 素	时间/s	电流/A	频率/Hz
1	120	35	0.5
2	90	50	5
3	60		
4	30		

2.3 试验内容

2.3.1 宏观组织

钢锭凝固时的枝晶形态是决定其内部质量的基础性因素,内部裂纹、偏析等缺陷往往是和发达的柱状树枝晶共生的,而细小的等轴晶可以有效地减轻钢锭的内裂纹和中心偏析倾向。因此,许多改善连铸坯质量的措施都以提高等轴晶区的比例为目的。为了更清楚地判定钢锭的枝晶形态,对钢锭的纵剖样采用冷蚀液进行侵蚀,观察并用扫描仪记录其枝晶形态。本试验试样用 1:1 的盐酸水溶液热蚀,观察其低倍组织,采用网格计点法确定等轴晶和柱状晶比例。本实验结果主要以等轴晶比例为考察指标。

图 1 中 1 号、2 号、5 号是经过电脉冲处理的宏观组织。我们可以看到,无论哪种参数处理过的试样,与未经过电脉冲处理的试样相比,其宏观凝固组织都不同程度地得到了改善:等轴晶比例明显增大;晶粒更加细化;柱状晶缩短并细化。这说明在实验室条件下,脉冲电流、频率和处理时间的长短对处理后的效果都有影响,确实存在着一个最佳参数范围。

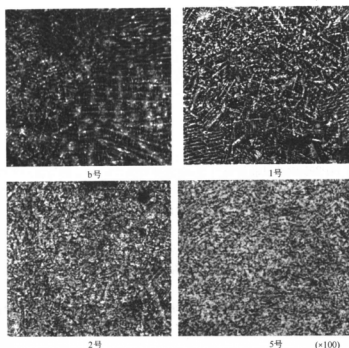


图1 不同电脉冲参数处理的等轴晶比例

b号—未经电脉冲处理,空白样;1号—脉冲电流 $I=50\text{A}$, 频率 $f=0.5\text{Hz}$, 时间 $t=60\text{s}$; 2号—脉冲电流 $I=35\text{A}$, 频率 $f=0.5\text{Hz}$, 时间 $t=30\text{s}$; 5号—脉冲电流 $I=50\text{A}$, 频率 $f=5\text{Hz}$, 时间 $t=30\text{s}$

2.3.2 布氏硬度测定

为了测定试样的布氏硬度,我们采用两点法来测量。所谓两点法,就是在中心轴的两侧分别取两个点,这两个点关于中心轴对称。我们分别测量出这两点的布氏硬度,再求其平均值。我们用这个平均值来表示这个试样的布氏硬度如表3所示。

表3 布氏硬度测定结果

试样编号	布氏硬度 HB	试样编号	布氏硬度 HB
空白样	176.2	4号	192.3
1号	213.5	5号	201.5
2号	211.5	6号	193.3
3号	180.5		

从表3及图2中分析可以看出,经过电脉冲处理后的试样明显布氏硬度要好于未处理过的试样,最大硬度比未处理前的试样增加了21%。一般情况下,试样含碳、锰元素高,硬度和强度就大,同时,如果含硫量较高,使硫化物夹杂的含量增高,钢的范性和韧性会降低,钢材力学性能的方向性增大,钢的热加工性能也变坏。从试验结果看,经过脉冲处理的试样含硫量有所降低,这表明钢的范性和韧性会得到改善。分析结果表明电脉冲处理后的试样

碳、锰元素含量稍微降低了或没有明显变化,但硬度同样得到了很大提高,这说明布氏硬度的提高应该是电脉冲对试样的凝固组织产生了影响,使得组织更加致密和均匀的原因。因此我们分析脉冲处理后试样的布氏硬度是有意

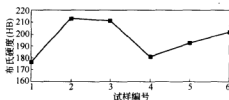


图 2 不同试样编号的布氏硬度

3 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 经过对 HP295 钢的试验研究发现,电脉冲对铸坯作用效果与脉冲电流、脉冲作用频率、脉冲作用时间相关,各参数在实验室条件下有一个最佳范围:脉冲电流 30~60A 左右,频率在 6~10Hz,作用时间 90s 左右。经过电脉冲处理的试样等轴晶区明显扩大,并且粗大的树枝晶缩短并细化。

(2) 脉冲电流作用后,宏观组织的变化:等轴晶比例明显增加;晶粒得到了细化;组织更加致密。微观组织变化:粗大的块状铁素体晶粒消失,各组织分布更加均匀,晶粒生长的方向性也消失。

(3) 电脉冲处理过的试样,布氏硬度明显得到了提高,这说明电脉冲对试样的凝固组织产生了影响,使得组织更加致密和均匀。

参考文献

- 1 鄢红春,何冠虎,周本灏,等. 脉冲电流对 Sn-Pb 合金凝固组织的影响. 金属学报,1997,(4):353~358
- 2 王建中,苍大强,唐勇,等. 电脉冲孕育处理对 Al-5.0%Cu 合金凝固结构的影响. 铸造,1995,(5):4~6
- 3 Asoka K Misra, Metallurgical Transaction, 1985, 16A: 1354
- 4 Barnak JP, Sprecher AF, Conrad H. Colony (grain size) reduction in eutectic Pb-Sn casting by electropulsing. Scr. Metall. Mater., 1995, 32(6): 879~884
- 5 Li Jianming, Li Shengli, Li Jin, Lin Hantong. Modification of solidification structure by pulse electric discharging. Scripta Metallurgica et Materialia, 1994, 31(12): 1691~1694
- 6 姜同川. 正交实验设计. 济南:山东科学技术出版社,1985

电脉冲处理对近共晶成分铝硅合金凝固过程及凝固组织的影响

张莉霞 王静松 石向东 刘 波 唐培新 于文涛 薛庆国

(北京科技大学)

摘 要:本文研究了电脉冲处理对近共晶成分铝硅合金凝固组织及凝固过程的影响。试验采用 Al-11.92%Si 二元合金,在 647℃ 对其进行电脉冲处理,之后使其冷却凝固,并在冷却过程中测定其冷却曲线。研究表明,电脉冲处理对铝硅合金凝固组织中的共晶硅起到很好的细化和粒化作用,达到了类似化学变质的效果;并且凝固组织的变化与冷却曲线的改变具有较好的对应关系,共晶硅细化效果最好的试样其共晶形核过冷度最大。

关键词:电脉冲 铝硅合金 冷却曲线

EFFECTS ON GRAINING PROCESS AND SOLIDIFIED MICROSTRUCTURE OF NEAR EUTECTIC Al-Si ALLOY TREATED WITH ELECTRIC PULSE

Zhang Lixia Wang Jingsong Shi Xiangdong Liu Bo Tang Peixin
Yu Wentao Xue Qingguo

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: In this paper, the effects of electric pulse on solidified microstructure and graining process of near eutectic Al-Si alloy have been investigated. An alloy of Al-11.92%Si was used in this experiment, it was treated with electric pulse at 647℃, then it was solidified and at the same time the cooling curve was built. The results of the experiment show that the eutectic silicon become small and granular by electric pulse discharging, which like the effects treated with chemical modification. The change of the solidified microstructure has a preferable coincidence relation with the change of the cooling curve and analysis of the cooling curve shows that the best granular effect has a maximal ΔT on the curve.

Keywords: electric pulse Al-Si alloy cooling curve

1 引言

铸造铝硅合金广泛应用于航天、航空、汽车、机械等行业^[1]。随着汽车工业和摩托车行业的迅速发展,对铝硅合金的需求量越来越大。硅是铝合金中最重要的合金元素之一,硅元素的存在改善了铝合金的铸造性能和机加工性能。在未变质的铝硅合金中,共晶硅呈针条状分布在 α 基体中,严重影响合金的力学性能和机加工性能,因此必须改善合金的组织结构,即细化合金中的共晶硅,以达到良好的综合性能。传统细化共晶硅的方法是向合金液中添加变质剂,变质效果虽然很好,但是这种方法不仅污染金属液还对环境造成危害^[2]。电脉冲处理技术是

近年来发展起来的一项新技术,研究者们将这项技术应用于改善铝硅合金凝固组织取得了良好的效果^[3-5]。本实验在研究电脉冲处理改变铝硅合金凝固组织的基础上进一步对其凝固过程进行分析,从而为进一步揭示电脉冲改变金属凝固组织的作用机制提供试验基础。

2 实验方法

2.1 实验材料

采用低温溶硅法在电阻炉中合成实验用原料,为保证实验原料的纯度以及避免其他杂质对实验过程及结果的影响,本研究采用 99.999% 的高纯铝和 99.9999% 的单晶硅在高纯刚玉坩埚中熔炼,熔炼过程中通入普通氮气作为保护。最终配成化验成分为含硅 11.92% 的近共晶铝硅合金原料。

2.2 实验装置

实验装置包括电脉冲处理和冷却曲线测定装置。电脉冲处理装置如图 1 所示,电阻炉采用含钼的 FeCrAl 作为加热体,额定功率为 3kW,额定温度为 1000℃;控温设备采用北京调压器厂生产的 KTF1-10/1×220 型可控硅调压器,控温热电偶为铂铑—铂热电偶;脉冲电源为自行研制的脉冲发生装置。冷却曲线测量装置如图 2 所示,由石墨样杯、热电偶、数据采集转换模块、电脑等组成,热电偶为 K 型。

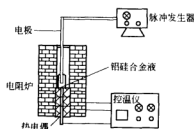


图1 电脉冲处理装置示意图

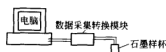


图2 冷却曲线测定装置示意图

2.3 实验方法

称量 120g 含硅 11.92% 的铝硅合金,放入高纯石墨坩埚,在电阻炉中加热至 647℃,加热过程中通入纯度为 99.99% 的氮气进行保护。在 647±2℃ 保温 20min,再将石墨电极插入金属液对其进行一定时间的电脉冲处理。

处理完毕将电极取出,随后将经电脉冲处理后的金属液随同石墨坩埚一起取出,同时将温度采集仪的热电偶插入金属液的中心采集温度数据直到合金凝固,金属液的温度及冷却曲线会同时在电脑屏上显示出来,采集数据时间间隔为 0.2s。

实验结束后,利用温度采集仪采集到的数据绘制出试样的冷却曲线图。

取出凝固试样,并将试样在热电偶端部锯开,经抛光、侵蚀后进行金相组织观察,侵蚀剂为 10% 的 NaOH 溶液。

3 实验结果及分析

3.1 电脉冲处理对铝硅合金凝固组织的影响

铝硅合金液经电脉冲处理后,共晶相发生明显细化,而且随着处理时间的变化对共晶硅的细化效果也有所不同,在处理时间为 210s 时共晶硅的细化效果最好,共晶相粒化、球化,细化程度达到与化学变质相似的效果,如图 3 所示。

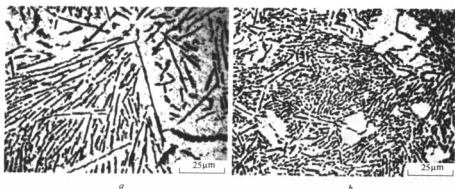


图 3 试样的金相组织

a—未处理;b—处理 210s

3.2 经不同时间的电脉冲处理后铝硅合金的冷却曲线

冷却曲线反映了合金的凝固过程,因此测定经不同时间的电脉冲处理后铝硅合金冷却曲线,有助于理解电脉冲处理改变铝硅合金凝固组织的机制。

一般的冷却曲线分析从第一个凝固平台开始,本实验采用的是接近共晶成分的铝硅合金,此平台为共晶相析出温度。在共晶最低过冷温度 T_{EU} ,固相生长速度加快,共晶结晶潜热的释放使液态合金温度出现再辉现象。在共晶生长温度 T_{EG} ,共晶生长的速度达到极大值,此后固相生长速度开始下降。 $\Delta T = T_{EG} - T_{EU}$ 为共晶形核过冷度。图 4 所示的冷却曲线是未经电脉冲和经电脉冲处理后的冷却曲线对比图。图 5 为冷却曲线的一次微分曲线,通过一次微分曲线很容易获得合金的共晶生长时间。其中表 1 为实测的经不同时间电脉冲处理的试样冷却曲线的特征参数值。

表 1 不同电脉冲处理时间的冷却曲线的特征参数值

特征值	$T_{EU}/^{\circ}\text{C}$	$T_{EG}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	t_e/s
未经电脉冲处理	565.1	566.7	1.6	134.4
经电脉冲处理 30s	565.3	567.8	2.5	134.4
经电脉冲处理 60s	565.1	567.1	2	137
经电脉冲处理 90s	565.1	567.8	2.7	137.2
经电脉冲处理 120s	564.2	567.8	3.6	143.4
经电脉冲处理 150s	564.7	567.8	3.1	131
经电脉冲处理 180s	563.8	567.1	3.3	132.4
经电脉冲处理 210s	563.3	567.4	4.1	138

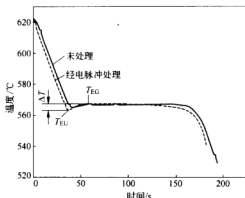


图4 不同条件的铝硅合金的冷却曲线

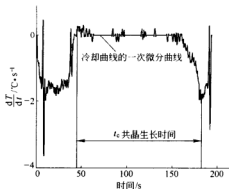


图5 冷却曲线的一次微分曲线

由表1可以看出,未经电脉冲处理的冷却曲线的 ΔT 很小,为 1.6°C ,而经电脉冲处理后冷却曲线的 ΔT 最大达到 4.1°C ; ΔT 越大,共晶形核过冷度越大,共晶组织越细小。通过表1还可以看出经电脉冲处理后的 t_e 较未处理的也有所改变,其趋势是共晶硅细小时 t_e 较大。但是经过综合比较金相组织和冷却曲线的两个特征值可以得出,在实验条件下,利用共晶形核过冷度 ΔT 对评价电脉冲细化共晶硅效果较为准确。过冷度越大,临界形核半径越小,形核率越高,这样,在过冷液态金属熔体中涌现大于临界形核半径的晶胚数目就越多,从而提高单位体积内的晶胚成核率,达到细化的目的。

3.3 电脉冲处理改变铝硅合金凝固组织的机制探讨

电脉冲对共晶硅的细化作用可以从其对铝硅合金液态结构影响来分析。

液态金属具有与固态相似的结构,在液态金属中存在着无数近似晶体的小集团,这种小集团中的原子排列与晶体相近,也称近程规则排列^[6]。铝硅合金熔体结构中就存在这种近程有序的结构,在研究变质元素对共晶铝硅合金熔体结构影响时,由于变质剂的加入,铝硅合金液态结构发生变化^[7],如加入锑后,削弱了液态铝硅合金中Si—Si共价键的倾向,使得合金液中的硅原子集团的尺寸与数目减小,从而抑制了硅相的优先析出。同样,当一个脉冲电场加入到铝硅合金液时,其液态结构也将发生变化。经研究发现,电脉冲处理后的铝硅熔体的有序度、原子数密度、平均原子间距以及配位数相对于同温度下未经过电脉冲处理都会发生变化^[8]。合金熔体结构的这些变化将对其凝固过程的形核和长大产生重要影响,因此,最终得到共晶组织细化的凝固组织。

4 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 电脉冲处理过后的近共晶铝硅合金其共晶组织发生明显细化,共晶硅形状由原来的粗大针片状变为粒状甚至球状,而且分布均匀,达到类似化学变质的效果。

(2) 通过对冷却曲线的分析并结合试样的金相组织观察,发现冷却曲线上共晶形核过冷度 ΔT 与共晶硅的细化效果之间存在一定的相关性。

参 考 文 献

- 1 熊艳才,刘伯操. 铸造铝合金现状及未来发展[J]. 特种铸造及有色合金,1998,(4):1~5
- 2 古秀莲. 共晶铝硅合金的变质处理[J]. 铝加工,1998,21(5):1~2
- 3 曹丽云,王建中,曹力生,等. 电脉冲孕育(EPM)处理对 ZL101 合金凝固组织和力学性能的影响[J]. 铸造,2001,50(10):590~593
- 4 曹丽云,王建中,刘兴江,等. 电脉冲变质处理对 ZL108 合金性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2001,4:10~12
- 5 赵志龙,刘冰,张海南,等. ZL102 合金的电脉冲变质及其与硼砂细化处理的复合作用[J]. 铸造,2002,51(5):283~285
- 6 刘国勋. 金属学原理[M]. 北京:冶金工业出版社,1987:61
- 7 边秀房,王伟民,李辉,等. 金属熔体结构[M]. 上海:上海交通大学出版社,2003:94~103
- 8 唐勇. 电脉冲作用下液态金属结构及其对钢凝固组织改善的研究[D]:[博士学位论文]. 北京:北京科技大学,2000:124~149

碱金属熔盐体系中 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 电化学行为的研究

张 曦 焦树强 朱鸿民

(北京科技大学)

摘 要: 本论文采用循环伏安、方波伏安、计时电势等方法研究了 700°C 时 LiCl-NaCl (质量比 5:1) 熔盐体系中 Al^{3+} 与 Mg^{2+} 的电化学行为。实验结果表明, Al^{3+} 与 Mg^{2+} 在钨丝电极上的还原分别为转移电子数 3 和 2 的可逆过程: $Al^{3+} + 3e = Al$, $Mg^{2+} + 2e = Mg$, 它们的离子扩散系数分别为 $2.72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 与 $1.58 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。计时电势法研究结果表明, 控制适当的电解条件, 利用电解共沉积得到 $Mg-Al$ 合金是完全可行的。

关键词: 镁铝 电化学行为 共沉积

ELECTROCHEMICAL BEHAVIORS OF MAGNESIUM AND ALUMINIUM IONS IN ALKALI CHLORIDE MELT

Zhang Xi Jiao Shuqiang Zhu Hongmin

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The electrodeposition of aluminium and magnesium in lithium chloride-sodium chloride (mass ratio 5:1) melt at 700°C has been studied using cyclic voltammetry, square wave voltammetry and chronopotentiometry. The reduction of aluminium and magnesium ions on tungsten electrode are both reversible processes, with three and two electrons: $Al^{3+} + 3e = Al$, $Mg^{2+} + 2e = Mg$. The diffusion coefficients of Al^{3+} and Mg^{2+} were determined as $2.72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $1.58 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively. A laboratory test of the direct production for the $Mg-Al$ alloy was performed to show the feasibility of electrochemical co-deposition of magnesium base alloys.

Keywords: magnesium aluminium electrochemical behavior co-deposition

1 引言

镁合金被称为“绿色合金”, 具有密度低、力学性能及化学性质优良、可回收利用等优点, 近年来, 被广泛应用于汽车工业、电子产品、航空等领域^[1~3]。其中镁铝系合金是目前应用最广泛的镁基合金。

传统的镁铝合金制造方法主要是“对掺法”, 即将预先获得的纯镁和纯铝直接混合熔炼。此法存在诸如流程长、金属损耗大以及熔炼时使用的保护性气体所带来的环境问题等一系列弊端。Ram Sharma 提出利用电解方法直接获得合金^[4], 即在 KCl-NaCl-MgCl_2 熔盐中加入液态铝作为阴极, 在 750°C 时电解, 产生的镁与阴极铝形成镁铝合金。但由于此方法使用的铝需预先熔炼, 所以并没有从根本上解决流程长、能耗高等问题。

近年来,通过电解共沉积法制造合金得到了广泛应用^[5,6],但还没有用此方法制备镁铝合金的报道。但 $MgCl_2$ 和 $AlCl_3$ 工业电解都得到了很大的发展^[7,8],很多研究者进行了大量这方面的研究。例如,研究了 Mg^{2+} 在纯 $MgCl_2$ ^[9]、 $MgCl_2$ - $CaCl_2$ ^[10]、 $MgCl_2$ - $CaCl_2$ - KCl ^[11]等体系中的电化学行为, Al^{3+} 在 $NaCl$ - $AlCl_3$ 、 $NaCl$ - KCl ^[12]等体系中的电极过程等。

针对目前现状,本文提出 700℃ 时在 $LiCl$ - $NaCl$ - $MgCl_2$ - $AlCl_3$ 熔盐体系中电解共沉积制备镁铝合金。相对于以上两种方法,它显著地缩短了流程,而且由于采用了密度比较小的 $LiCl$ - $NaCl$ (质量比 5:1)体系,利于合金在电解液底部沉积而加以保护。为了获得 Al^{3+} 及 Mg^{2+} 在本体系中的电化学参数,本文进行了一系列相关实验。

2 实验

电化学实验使用的试剂需要很高的纯度,所以本文所使用的试剂都经过了严格的精制处理。无水 $LiCl$ - $NaCl$ 先在 300℃ 左右于 N_2 气流中干燥脱水,然后在熔融状态下通入干燥 HCl 气体精制。 $MgCl_2$ 亦采用相似处理方法,但为了抑制 $MgCl_2$ 水解,在脱水精制的过程中需要一直通 HCl 保护。 $AlCl_3$ 则通过蒸馏法精制。所有试剂都保存于手套箱中待用。

电化学测试采用三电极体系。工作电极为直径 1mm 的钨丝和表面积 1.116cm² 的 Pt 片,辅助电极为直径 6mm 的石墨,参比电极采用 $Ag/AgCl$ 电极(将直径 1mm 的银丝插入到含 $AgCl$ 质量 4% 的 $NaCl$ - $CsCl$ 混合熔盐中,外用莫来石套管保护)。

实验时,电解质放置于刚玉坩埚中,所有的实验都设在 700℃ 的 N_2 气氛中进行。测试手段有循环伏安法、方波伏安法、计时电势法,通过恒电位仪(PAR EG&G, 263A)完成。

3 结果与讨论

图 1 为 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 在 $LiCl$ - $NaCl$ 体系中的典型伏安图谱。图中峰 A 和 B 分别为 Al^{3+} 及 Mg^{2+} 的析出。为获得更多这两种离子的电极过程参数,对它们分别进行了更详细的测试。

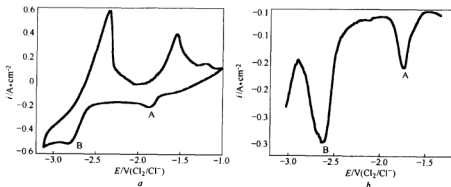


图 1 $LiCl$ - $NaCl$ 体系中 Mg^{2+} 及 Al^{3+} 在钨丝电极上的析出图谱, $[MgCl_2]=430\text{mmol/L}$
a—循环伏安法, $[AlCl_3]=174\text{mmol/L}$; b—方波法, $[AlCl_3]=110\text{mmol/L}$

图 2 和图 3 分别为 MgCl_2 、 AlCl_3 浓度一定时,钨丝电极上获得的方波法测试结果。由图可知,随着扫描频率的增加,阴极析出峰的位置没有明显改变,且阴极峰电流密度与扫描频率的平方根呈良好线形关系,表明 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 在钨丝电极上的沉积都是可逆过程。

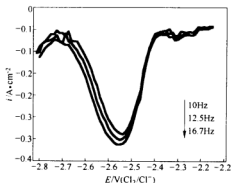


图 2 Mg^{2+} 在钨丝电极上沉积的方波图谱 ($[\text{MgCl}_2]=178\text{mmol/L}$)

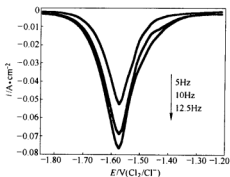


图 3 Al^{3+} 在钨丝电极上沉积的方波图谱 ($[\text{AlCl}_3]=33\text{mmol/L}$)

反应过程中转移的电子数及离子扩散系数可由下列公式分别计算:

$$n = 3.52RT/W_{1/2}F \quad (1)$$

$$i_p = -nFC_0 \frac{1-G}{1+G\sqrt{D/p}}, G = \exp\left(\frac{nFE_p}{RT}\right) \quad (2)$$

由式(1)可以计算得到 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 沉积过程中转移电子数 n 分别为 1.95 及 2.95,再由式(2)可得离子扩散系数 D 分别为 $1.58 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ 与 $2.72 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 。

本文还采用计时电势法进行了 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 共沉积的可行性研究。图 4 显示了 Pt 片电极上离子的沉积过程。图 4 中 A、B 分别为 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 的析出, C 为碱金属离子的放电。如图 5 所示,当电流密度减小到一定值时, C 消失。此时 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 达到了共沉积。

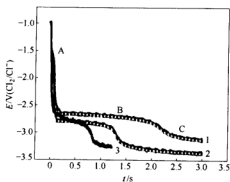


图 4 Pt 片电极上 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 上的计时电势图谱 ($[\text{MgCl}_2]=200\text{mmol/L}$, $[\text{AlCl}_3]=132\text{mmol/L}$)
电流密度/ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$: 1—134; 2—179; 3—224

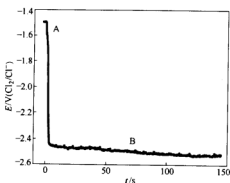


图 5 Pt 片电极上 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 上的计时电势图谱 (电流密度 $17\text{mA}/\text{cm}^2$, $[\text{MgCl}_2]=200\text{mmol/L}$, $[\text{AlCl}_3]=106\text{mmol/L}$)

由此可以得出,控制合适的电解条件,即可实现 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 的共沉积。合金的成分可以通过向电解液中定期添加的原料中 $MgCl_2$ 与 $AlCl_3$ 的比例控制。

4 结论

实验证明, $LiCl-NaCl$ (质量比 5:1) 熔盐体系中 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 在钨丝电极上的沉积均为可逆过程,转移电子数分别为 2 和 3,离子扩散系数分别为 $1.58 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 与 $2.72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。计时电势法结果表明,控制合适的条件,实现镁铝的共沉积是可行的。

参考文献

- 1 Arne K Dahle, Young C Lee, Mark D Nave, et al. Development of the as-cast microstructure in magnesium-aluminium alloys, *Journal of Light Metals*, 2001, (1): 61~72
- 2 Aghion E, Bronfin B, Eliezer D. The role of the magnesium industry in protecting the environment, *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, (117): 381
- 3 Friedrich H, Schumann S. Research for a new age of magnesium in the automotive industry, *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, (117): 276~281
- 4 Sharma Ram Autar. Electrolytic production process for magnesium and its alloy. EP0747509, 1996-12-11
- 5 Polyakova LP, Taxil P, Polyakov EG. Electrochemical behaviour and codeposition of titanium and niobium in chloride-fluoride melts, *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, (359): 244~255
- 6 Takahisa Iida, Toshiyuki Nohira, Yasuhiko Ito. Electrochemical formation of Sm-Co alloys by codeposition of Sm and Co in a molten $LiCl \sim KCl \sim SmCl_3 \sim CoCl_2$ system. *Electrochimica Acta*, 2003, (48): 2517~2521
- 7 Ram Sharma. An electrolytic process for magnesium and its alloys production. *Light Metals*, 1996: 1113~1122
- 8 Grothe Hans. A process for producing molten aluminium by electrolysis of aluminium chloride, patent, GB687758, 1953. 02. 18
- 9 Borresen B, Haarberg GM, Tunold R, et al. Electrochemical studies of the cathode process in pure molten magnesium chloride. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140 (6): L99~L100
- 10 Gastrillejo Y, Martinez AM, Pardo R, et al. Electrochemical behaviour of magnesium ions in the equimolar $CaCl_2 \sim NaCl$ mixture at 550°C. *Electrochimica Acta*, 1997, 42 (12): 1869~1876
- 11 Gopalakrishna M Rao. Electrochemical studies of magnesium ions in magnesium chloride containing chloride melt at $710 \pm 10^\circ\text{C}$. *J. Electroanal. Che.*, 1988, (249): 191~203
- 12 Degard RO, Bjorgum A, Sterten A, et al. Kinetics of aluminium deposition from aluminium chloride-alkali chloride melts, *Electrochimica Acta*, 1982, 127 (11): 1595~1598

若干锡基二元和 Sn-Zn-M(M: Bi, In, Ag) 三元无铅钎料合金的表面张力*

徐艳坤¹ 李作安¹ 曹战民¹ 孙 勇² 乔芝郁¹

(1 北京科技大学 2 昆明理工大学冶金工程学院)

摘 要: 计算了与 Sn-Zn-M(M: Bi, In, Ag) 无铅钎料相关的二元及三元合金体系的表面张力, 计算值与文献中的实验值在误差范围内有较好的一致性。有关三元合金体系表面张力的可靠预测值将为钎料的实际应用提供依据。用 XPS 实验方法研究了 Sn-9Zn-Bi(质量分数/% , 如没有特殊说明下文均同) 合金中 Bi 的表面偏析, 研究表明 Bi 在该合金中是表面富集元素。

关键词: 无铅钎料 Sn-Zn-M 表面张力 XPS

SURFACE TENSIONS OF TIN-BASED BINARY AND THE Sn-Zn-M(M: Bi, In, Ag) TERNARY LEAD-FREE SOLDER ALLOYS

Xu Yankun¹ Li Zuoan¹ Cao Zhanmin¹ Sun Yong² Qiao Zhiyu¹

(1 University of Science and Technology Beijing

2 School of Metallurgical Engineering, University of Technology Kunming)

Abstract: The surface tensions of binary and ternary alloy systems related to Sn-Zn-M (M: Bi, In, Ag) lead-free solders are calculated. The surface enrichment of Bi in the Sn-9Zn-Bi alloy is found by using XPS experimental method. A good agreement is found between the calculated and some experimentally measured values in the literature within the error limits. The predicted surface tension values of alloys are reliable for practiced use.

Keywords: lead-free solder Sn-Zn-M surface tension XPS

1 引言

铅及含铅制品属于剧毒物质, 对环境和人类健康有极大的危害。在人类环保意识不断增强的今天, 铅污染问题日益受到人们的重视, 铅的使用受到越来越严格的限制。无铅钎料的研究和开发已成为材料科学的前沿课题之一。由于传统 Pb-Sn 钎料不仅具有性能优异和成本低廉的特点, 而且在长期的使用过程中形成了一整套成熟完整的使用工艺, 因此新型无铅钎料必须具有能与含铅钎料相媲美的性能, 并且能在一定程度上适应传统 Pb-Sn 钎料的焊接工艺^[1,2]。无铅钎料合金的设计主要考虑三个因素: (1) 无铅钎料合金的熔化温度应尽可能接近 37Pb-63Sn 共晶钎料的熔点 183℃, 以满足现有工艺配套设备和电子元件热适

● 国家自然科学基金项目(No. 5071009)和云南省科技攻关项目。

应性的要求。(2)熔化温度范围(液相线和固相线温度差),一般不大于 20℃,即熔化温度范围越接近越好^[3]。(3)钎料合金和 Cu 基底良好的润湿性和流动性,具有良好的可焊性。在有可能取代 37Pb-63Sn 共晶合金钎料的 Sn 基二元合金中,熔化温度与 183℃ 接近的只有 Sn-Cd(176℃),Sn-Tl(168℃)和 Sn-Zn(198.5℃) 共晶合金。但是 Cd 和 Tl 的毒性比 Pb 更大,所以仅有 Sn-Zn 二元共晶合金可予考虑。由相图可知,在 Sn-Zn 二元共晶合金中添加第三组元可以使液相线温度从 198.5℃ 继续下降。因此在 Sn-Zn 二元共晶合金的基础上通过加入第三,四,五……组元是设计熔化温度接近 183℃ 且性能(润湿性等)价格比甚至优于 37Pb-63Sn 共晶合金钎料的基本途径^[2]。

评价钎料可焊性的重要因素是钎料对母材的润湿性。润湿性主要是通过液相和固相的接触角 θ 来衡量的。 θ 与液相表面张力 σ_{lg} 、固液界面张力 σ_{sl} 、固相表面张力 σ_{sg} 三者间有如下关系:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}} \quad (1)$$

θ 角越小,液相对固相的润湿性越好。因此,钎料合金的表面张力是钎料合金设计的重要参数。Sn-Zn 二元共晶合金表面张力过高,导致与铜基底润湿性能较差是制约其作为电子工业用钎料的主要问题。本文首先计算了所研究 Sn-Zn 基三元合金相关二元合金的表面张力并与实验值相比较,计算了表面相成分与体相成分的关系;进而计算在 Sn-Zn 体系加入第三组元(Bi,In,Ag)后表面张力的变化,以寻求降低 Sn-Zn 二元共晶合金表面张力的第三组元,及其加入后表面张力的变化规律,为 Sn-Zn 基低温钎料的成分设计提供依据。

2 Sn 基二元液态合金的表面张力

Butler^[3]等在假定液体表面为一个表面相的基础上推导了表面张力和体系的热力学性质存在如下关系:

$$\sigma = \sigma_i + \frac{RT}{A_i} \ln \frac{x_i^s}{x_i^b} + \frac{1}{A_i} [{}^E G_i^s(T, x_i^s) - {}^E G_i^b(T, x_i^b)] \quad (2)$$

其中:

$${}^E G_i^s = \beta {}^E G_i^b \quad (3)$$

$$A_i = 1.091L^{1/3} \left(\frac{M_i}{\rho_i} \right)^{2/3} \quad (4)$$

式中 R ——气体常数, J/(mol·K);

T ——温度, K;

σ_i ——纯组元 i 的表面张力, mN/m;

${}^E G_i^s, {}^E G_i^b$ ——分别为组元 i 的表面相超额自由能和体相超额自由能, J/mol;

A_i ——摩尔表面积;

L ——阿伏加德罗常数;

M_i, ρ_i ——分别为组元 i 的摩尔质量和密度。

对于二元液态合金表面张力的计算,本文采用了基于 Butler 方程由式(2)~式(4)所编制的 STCBE(Surface Tension Calculation based on Butler's Equation)程序,相应的模型参数 β 取表面相与体相的配位数之比 $3/4$ ^[4]。计算所用的纯组元的密度取自文献[5],纯组元

的表面张力取自文献[6],液态合金的超额热力学数据取自 SGTE 数据库[7]和有关文献或由热力学与相图的计算机耦合获得。

图 1~图 4 表明二元合金的计算结果与文献中的实验数据吻合,反映了表面张力随成分的变化规律。这不仅说明了表面张力和组元热力学性质之间的相关性,而且显示了基于 Butler 方程编制的计算表面张力程序(STCBE)的可靠性及选用数据的准确性。图 1~图 4 中表面相与体相成分的关系也说明,在 Sn-M(M:Bi,In,Ag,Zn)合金中 Bi 是表面相富集的元素。

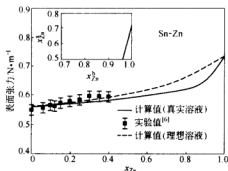


图 1 523K 时 Sn-Zn 二元液态合金表面张力计算与实验值的比较及表面相成分与体相成分的关系

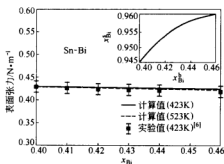


图 2 423K 和 523K 时 Sn-Bi 二元液态合金表面张力计算与实验值的比较及表面相成分与体相成分的关系

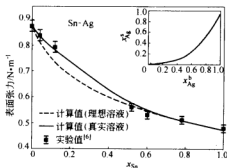


图 3 1373K 时 Sn-Ag 二元液态合金表面张力计算与实验值的比较及表面相成分与体相成分的关系

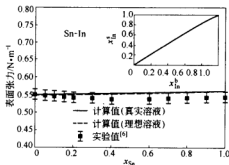


图 4 523K 时 Sn-In 二元液态合金表面张力计算与实验值的比较及表面相成分与体相成分的关系

3 Sn-Zn 基三元低温钎料合金的表面张力

基于 Butler 方程由式(2)~式(4)所编制的 STCBE 程序同样可用于计算三元液态合金的表面张力。图 5 和图 6 分别显示了 523K 和 1233K 时(Sn-3.8Ag)-In 合金的表面张力以及 1233K 时(Sn-3.8Ag)-Cu 合金表面张力的计算值和文献中实验值在误差范围(3%)内十分吻合。这进一步说明了我们使用的数据和 STCBE 程序在计算三元合金的表面张力时的可靠性。

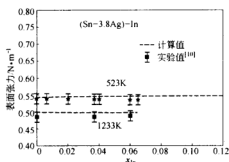


图5 523K和1233K时(Sn-3.8Ag)-In三元液态合金表面张力计算与实验值的比较

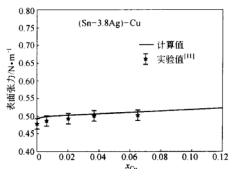


图6 1233K时(Sn-3.8Ag)-Cu三元液态合金表面张力计算与实验值的比较

有关三元合金 Sn-Zn-In, Sn-Zn-Ag 和 Sn-Zn-Bi 体系液相的过剩自由能数据分别取自文献[8],[9]和[12],三元液态合金表面张力计算曲线如图7~图10所示。由图7~图9可以看出,Sn-9Zn合金中加入微量的Ag和In,其表面张力的变化不明显。加入微量的Bi,其表面张力显著下降,并且根据图中Bi的表面相成分 x_{Bi}^s 和体相成分 x_{Bi}^l 的关系表明Bi是表面富集元素。

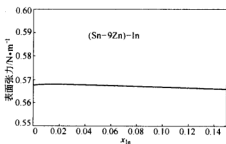


图7 523K时(Sn-9Zn)-In三元液态合金表面张力计算曲线

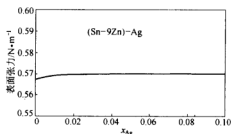


图8 523K时(Sn-9Zn)-Ag三元液态合金表面张力计算曲线

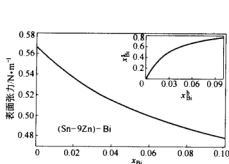


图9 523K时(Sn-9Zn)-Bi三元液态合金表面张力计算曲线及表面相成分与体相成分的关系

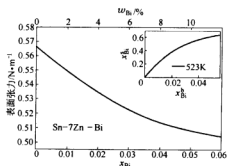


图10 523K时(Sn-7Zn)-Bi三元液态合金表面张力计算曲线及表面相成分与体相成分的关系

我们还对 Sn-9Zn-Bi 样品进行了 X 射线光电子能谱(XPS)实验研究,在(Sn-9Zn)-Bi 体系中表面相元素浓度分布为 Sn:Zn:Bi=56.19:38.12:5.69,Bi 的含量已经由原来的 1%增加到 5.69%,这与计算结果 Bi 表面富集的趋势相吻合。

4 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 基于 Butler 方程和 STCBE 程序由二元液态合金的过剩自由能和纯组元的表面张力及密度数据计算了 Sn-Zn、Sn-Bi、Sn-Ag、Sn-In 液态合金表面张力随成分的变化曲线,得到了与实验值吻合很好的结果。计算表明在 Sn 中加入 Ag、Zn 增加体系的表面张力,在 Sn 中加入 Bi 降低体系的表面张力,在 Sn 中加入 In 表面张力变化甚微。

(2) (Sn-3.8Ag)-In(523K 和 1233K)和(Sn-3.8Ag)-Cu(1233K)体系的表面张力随成分变化的计算结果与文献中的实验值相符。(Sn-9Zn)-In、(Sn-9Zn)-Ag 和(Sn-9Zn)-Bi 三元合金表面张力随成分变化的计算表明在 Sn-9Zn 中加入 In 和 Ag 对体系的表面张力影响不大,加入微量的 Bi 却使体系的表面张力显著下降。

(3) XPS 实验测定结果表明在 Sn-9Zn 基础上加入 1%(质量分数)第三组元 Bi,Bi 的表面浓度达 5.69%(质量分数),与理论计算结果 Bi 表面富集的趋势相吻合。

致谢:感谢北京大学物理化学研究所吴念祖教授为合金样品进行了 X 射线光电子能谱分析。

参考文献

- 1 乔芝郁,谢允安,何鸣鸿,张启运. 无铅焊料研究进展和若干前沿问题. 稀有金属,1996,20(2): 139~143
- 2 乔芝郁,谢允安,曹战民,袁文霞,孙勇,祁更生. 无铅锡基钎料合金设计和合金相图及其计算. 中国有色金属学报,2004,14(11): 1~10
- 3 Butler JAV, et al. The thermodynamics of the surfaces of solutions. Proc. Roy. Soc. A, 1932,135: 348
- 4 Qiao ZY, et al. Surface tensions prediction of high-temperature melts. Journal of Alloys and Compounds, 2001,325: 180~189
- 5 Robert CW, et al. Handbook of Chemistry and Physics, 65th Edition. Boca Raton Florida: CRC Press Inc., 1984~1985
- 6 Gabor A, et al. Introduction to surface chemistry and catalysis. Wiley-Interscience Publication. SGTE, 1993,38(4): 170~181,102~105,32~38,23~24,64~67
- 7 Ansara I, et al. Computer handling and dissemination of Data. Elsevier Sci. Publ., 1987
- 8 Xie YA, et al. The Sn-In-Zn system—application of CALPHAD technique to phase diagram measurement, CALPHAD, 2001, 25(1): 3~10
- 9 谢允安. [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 1999
- 10 Liu XJ, et al. Experimental determination and thermodynamic calculation of the phase equilibria and surface tension in the Sn-Ag-In system. JEM, 2002, 31(11): 1139~1151
- 11 Moser Z, et al. Surface-tension measurements of the eutectic alloy (Ag-Sn96.2%) with Cu additions. JEM, 2002, 31(11): 1225~1229
- 12 Lee BJ, et al. Thermodynamic assessments of the Sn-In and Sn-Bi binary systems. J. Electron. Mater., 1996, 25(6): 983~990

低氧氟化物体系中碳电极上的阳极过程研究

王桂华 郭小丽 朱鸿民

(北京大学)

摘 要:本文采用循环伏安(CV)、恒电势计时电流(CA)两种电化学方法对 LiF-NaF39%(摩尔分数)体系中碳电极上的阳极过程进行了测试。在 CV 曲线上主要有两个峰,通过对体系进行预电解,前一个峰峰值明显降低,而后一个峰峰值几乎不变,确定前一个峰为 O^{2-} 放电,后一个为 F^- 放电。随着 F^- 放电,有明显的阳极效应产生。

关键词:氟化物 阳极效应 电化学方法

STUDY OF ANODIC PROCESS ON CARBON ELECTRODES IN MOLTEN LITHIUM AND SODIUM FLUORIDES WITH LOW OXIDE CONTENT

Wang Guihua Guo Xiaoli Zhu Hongmin

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The anodic process on carbon electrodes in the LiF-NaF39% (mol) system was studied by two electroanalytical techniques, including cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA). Two peaks were observed on the cyclic voltammograms. After pre-electrolysis, the first peak was weakened, while the second stayed unchanged. It was considered that the first peak correspond to the discharge of O^{2-} , and the second to the discharge of F^- . The anode effect occurred when the potential reached to the value for the discharge of F^- .

Keyword: fluorides anode effect electrochemical methods

1 引言

碳电极作为阳极的熔融盐电解过程中,如铝电解、钽电解,经常发生电流不能继续正常通过的现象,称之为阳极效应。阳极效应发生时,槽电压急剧上升,会引起电能的浪费;同时产生的具有极温室效应的氟碳化合物气体^[1~4]。尽管许多学者对阳极效应进行了大量的试验研究^[5~8],但是阳极效应发生以及阳极效应时的反应机理仍然没有清楚地得到解释。

有研究指出^[5],在冰晶石体系中,降低氧的浓度有助于阳极效应的研究。为了更好地给出阳极效应的机理,我们实验中选择了氧含量极低且能够再现的、低熔点的 LiF-NaF 混合熔盐,对碳电极上的阳极行为进行了研究。

2 实验条件与方法

实验中所用的主要设备有高温真空电阻炉、控温仪(SR92)、石墨坩埚、铁坩埚、热电偶(铂—铑13)、恒电位仪(Potentiostat/Galvanostat Model 263A)等。试剂 LiF、NaF 均为分析纯。使用前,将 LiF-NaF39%(摩尔分数)混合盐置于高纯石墨坩埚内,于高温真空电阻炉

内预熔。测试时将盐装入铁坩锅内,外套电极石墨坩锅,或者直接使用石墨坩锅,置于高温真空电阻炉内熔融。

实验采用三电极体系进行测试^[9]。工作电极分别采用直径为 2mm 的玻璃碳电极和直径为 4mm 的石墨电极,电极面积分别为 0.35cm^2 和 0.75cm^2 ;对电极为铁坩锅;参比电极为直径 6mm 的石墨电极。采用的电分析技术有:循环伏安法(CV),扫描速度区间为 $50\sim 2290\text{mV/s}$;恒电势计时电流法(CA)^[10]。

3 结果与讨论

3.1 循环伏安法(CV)结果

我们首先利用循环伏安法在三个温度下(973、1123、1273K)对碳电极上的阳极过程进行了扫描测试。扫描时分别设定了不同的扫描循环、扫描速率,选择不同的工作电极、对电极以及对体系做预电解,各种扫描结果如图 1~图 4 所示。

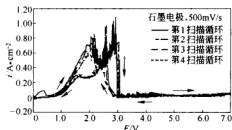


图 1 1273K 时电极在 NaF-LiF 熔盐中的循环伏安曲线 I

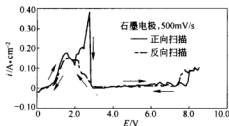


图 2 1273K 时电极在 NaF-LiF 熔盐中的循环伏安曲线 II

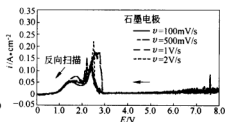
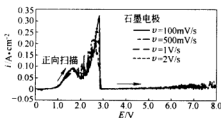


图 3 1273K 时电极在 NaF-LiF 熔盐中的循环伏安曲线 III

如图 1 所示,第一个循环的图形与后面二、三个循环常常出现略微不一致,可能是由于电极表面活性物质的影响,而第二个循环以后,图形基本一致。因此,在大多数的扫描中,只设定两个扫描循环,作图时选用第二个循环。如图 2 所示,同一循环中,正向和反向扫描时,峰位及峰形基本不发生变化,但反向扫描时峰值一般小于正向扫描。测试时,本实验中选用了不同的扫描速率。由图 3 可见,扫描速率对测试结果没有明显影响。图 4 中列出了分别以石墨和玻璃碳做工作电极的扫描结果比较。玻璃碳的电流密度较大,而且反向和正向扫描时峰值几乎相同。

实验中使用 $\phi 16\text{mm}$ 的大石墨电极作为工作电极进行预电解。选用恒电势计时电流法

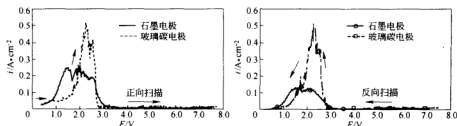


图4 1273K 时电极在 NaF-LiF 熔盐中的循环伏安曲线 V

在 2V 进行预电解后,用循环伏安法进行扫描,选取扫描速率为 500mV/s 的 CV 曲线,与预电解前进行比较。如图 5 所示,经过预电解,1.5V 处峰的峰值明显减小,而后面峰的峰值几乎不发生变化。前一个峰峰值的减小说明该物质随着电解降低了含量,因此前一个峰很可能是 O_2^{2-} 放电,后一个是 F^- 放电。图 6 中列出了不同温度的比较。随着温度升高,电流密度增大,曲线形状基本不变,但 973、1123K 时曲线过阳极效应后会逐渐向上翘(正向扫描),且 1123K 时曲线翘得更明显,1273K 时过阳极效应后曲线较平坦。由曲线能看到,低温测试时过阳极效应后,又出现放电现象。

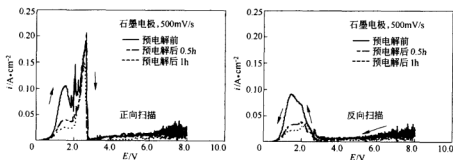


图5 1273K 时电极在 NaF-LiF 熔盐中的循环伏安曲线 V

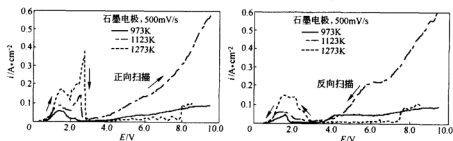


图6 1273K 时电极在 NaF-LiF 熔盐中的循环伏安曲线 V

3.2 恒电势计时电流法(CA)结果

我们在实验中根据 CV 图选定 CA 扫描时的电势,得到 CA 扫描曲线。本文中选取一

组曲线。

由图 7 可见, CA 的结果(峰值变化)与 CV 一致。

4 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 从 CV 扫描图中可见, 正反向扫描时峰形、峰位基本不发生改变; 反向扫描的峰值一般低于正向扫描; 扫描速率改变时, 峰形不变, 说明该体系的阳极过程不是扩散控制的可逆过程; 随着温度的升高, 电流密度增大。

(2) CV、CA 两种方法测得结果一致。阳极效应在实验中能明显观察到。CV 曲线上有两个峰, 根据预电解效果断定前一个峰为 O^{2-} 放电, 后一个为 F^{-} 放电。

参考文献

- 1 Tabereaux A T. Anode effects, PFCs, global warming, and the aluminum industry. JOM, 1994, 42(11): 30~34
- 2 Marks J, Roberts R, Bakshi V, Dolin E. Perfluorocarbon (PFC) generation during primary aluminum production. Light Metals 2000, Peterson RD, editor. (Warrendale P A: TMS), 2000: 365~371
- 3 Radiative forcing of climate change: summary for policymakers. The 1994 Report of the Scientific Assessment Working Group of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). World Meteorological Organization, and the United Nations Environment Program
- 4 Dolin E J. PFC emissions reductions: the domestic and international perspective. Light Metal Age, 1999, (2): 56~67
- 5 Calandra AJ, Castellano CE, Ferro CM. The electrochemical behaviour of different graphite/cryolite alumina melt interfaces under potentiodynamic perturbations. Electrochem. Acta, 1979, 24(4): 425~437
- 6 Jarek S, Thonstad J. Fast voltammetry of anodic reaction on graphite in cryolite-alumina melts. Electrochem. Acta, 1987, 32(5): 743~747
- 7 Zhu Hongmin, Donald R Sadoway. An electroanalytical study of electrode reactions on carbon anodes during electrolytic production of aluminum. Light Metals 2000, Peterson RD, editor, 2000: 257~263
- 8 Keller R, Larimer KT. Anode effect in neodymium oxide electrolysis. Rare Earths: Science, Technology and Applications III, The Minerals, Metals and Materials Society, 1997: 175~180
- 9 [日]藤嶋昭, 相澤益男, 井上徹. 电化学测定方法. 北京: 北京大学出版社, 1995: 63~74
- 10 Bard AJ, Faulkner LR. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 2000

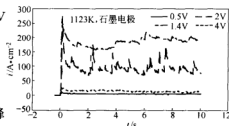


图 7 电极在 NaF-LiF 熔盐中的计时电流曲线

燃料电池质子交换膜电导率的测试方法研究^{*}

王 博 王新东 王文红 张红飞 陈 玲

(北京科技大学)

摘 要: 质子交换膜的质子导电性能是衡量质子交换膜(PEM)性能的一个重要指标。本方法通过测量质子交换膜的横向电阻,利用膜的面积算出膜的电导率,检测出不同工艺条件对质子交换膜电导率的影响,为提高燃料电池整体性能打下基础。

关键词: 燃料电池 电导率 质子交换膜 膜电极

A STUDY OF CONDUCTIVITY MEASUREMENT OF PROTON EXCHANGE MEMBRANE FOR FUEL CELL

Wang Bo Wang Xindong Wang Wenhong Zhang Hongfei Chen Ling
(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The conductivity of proton exchange membrane fuel cell is a important guideline which can be used to scale the performance of proton exchange membrane. This method measured the resistance of the proton exchange membrane of a fuel cell, calculated the conductivity by using the area of the membrane, detected the influence of different technics for the fuel cell, made a foundation for improvement of the fuel cell.

Keywords: fuel cell conductivity proton exchange membrane MEA

1 引言

直接甲醇燃料电池(DMFC)是以固体聚合物为电解质,阳极是液相甲醇或蒸气相甲醇,阴极是空气或氧气。DMFC具有原料甲醇易储存、电池的理论电压高、能量效率高等特点,适宜做电动车电源和便携式电源,具有广阔的发展前景^[1,2]。这种燃料电池使用质子交换膜 PEM(proton exchange membrane)做电解质(多为 nafion 膜),其性能直接影响 DMFC 的电池性能、能量效率和使用寿命,而质子交换膜的质子导电性能是衡量 PEM 性能的一个重要指标,有助于进一步认识质子交换膜的质子传输机理,对探讨质子在质子交换膜中的传递机理也有重要意义^[3]。

测量技术的发展大致可以分为三代。第一代测量技术是在 20 世纪 60 年代出现,当时 Wallace 和他的合作者对控制吸水率的聚合物膜的电导率进行了测试。他们对膜施加线性变化的直流电压,测量电流,通过欧姆定律计算膜的电导率^[4]。但是在直流测试中,极化是影响直流法测量质子交换膜电导率精度的重要因素。而极化问题比较复杂,不仅与电流有关,而且与电极材料、形状和平整度有关,还与电解质浓度有关,克服直流法中的极化还没有较为理想的办法,后来的研究很少采用该方法。第二代测量技术采用交流阻抗法测试质子交换膜的导

● 本项目为“863”基金资助项目(No. 2001AA323606)。

电性。Subrahmanyam 和 Lakshminarayanaiah 首先采用交流两电极系统测试质子交换膜的导电性^[5]。随后 Meshchikov 等都采用四电极体系测试膜的导电性。这里所用的四电极系统测试的是沿质子交换膜表面平行方向的电导率,即纵向电导率。纵向电导率只能反映质子通过纵向传导的性能。第三代技术是 C. L. Gardnet 等发展起来的同轴探针法,后来 Beatie 等、Chuy 等均采用此方法测定了最近研发的新型质子交换膜的导电性^[6]。但是,用此方法测量的仍为质子交换膜的纵向电导率。而在质子交换膜燃料电池工作时,质子不仅通过纵向传导,也通过横向传导。因此,需要测量沿质子交换膜表面垂直方向的横向电导率。

2 实验部分

2.1 实验装置简图

实验装置如图 1 所示,由两个完全相同的电解池与外部夹具组成。在每个电解池的一侧开一个圆形或方形的孔,面积一定,用来与质子交换膜(nafion)接触。

2.2 电解池的结构

电解池上部有盖子,盖子上各打两个孔用来固定碳电极和鲁金毛细管。碳电极和鲁金毛细管的位置要固定。鲁金毛细管的管口要尽量靠近侧面的圆孔。将两个电解池有孔一侧接触,质子交换膜放在两孔中间。电解池内放入电解液(稀硫酸溶液)。用夹具将两电解池夹紧,并加上垫片。

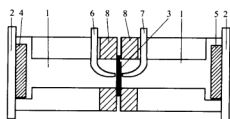


图 1 膜电导率测量池示意图

1—电解池;2—外部夹具;3—所测质子交换膜;
4—辅助电极;5—工作电极;6,7—参比电极;8—密封圈

2.3 测试使用的四电极体系或三电极体系

工作电极与辅助电极用碳电极,参比电极使用饱和甘汞电极。先将质子交换膜取下,将两电解池夹紧测量空白溶液的电阻。测试手段为交流阻抗法,两碳电极加载电压,两参比电极测试响应电流。扫描频率从 20kHz 到 0.1Hz,电压扰动幅值为 10mV。在高频段显示的阻抗值就是溶液的电阻值。然后将质子交换膜夹在两电解池中间,用同样的方法测量电阻。后者减去前者的数值即为质子交换膜电阻。电导率 κ 的计算公式为:

$$\kappa = L / (SR) \quad (1)$$

式中 L ——膜的厚度;

S ——孔的面积;

R ——所测电阻。

利用两次测试的差值求出质子交换膜的电导率。每次测试时首先测量空白溶液的电阻。以后的测量数据均与空白溶液电阻做差求出所测膜的电阻。

3 结果与讨论

3.1 热压对膜电导率的影响

将质子交换膜(nafion117)预处理(3% H_2O_2 煮沸 1h,去离子水煮沸 1h,5% H_2SO_4 煮沸

1h,去离子水煮沸1h)后进行热压试验,观察电导率变化。热压温度 120℃,时间为 3min,压强为 20MPa。电解池溶液为 0.5mol/L H_2SO_4 +1mol/L 甲醇。

图 2 为对 nafion 膜热压前的电导率进行测量。由图可得,膜电阻为 0.691Ω(溶液电阻为 6.1986,总电阻为 6.8893),由式(1)可计算出膜电导率为 $6.58 \times 10^{-2} S/cm$ 。此试验数据与文献报道中的测试数据($6.7 \times 10^{-2} S/cm$)相近^[7]。图 3 为热压后的电导率测量图。由图 3 得,膜电导率为 2.198Ω(溶液电阻为 6.1986Ω,总电阻为 8.3965Ω),由式(1)可计算出膜电导率为 $2.07 \times 10^{-2} S/cm$ 。经过热压后 Nafion117 膜的电导率有明显的下降,原因是膜内失水严重,热压后的质子交换膜浸泡在去离子水中一定时间后膜的电导率可以提高到初始水平,是因为质子交换膜又重新吸水达到饱和。

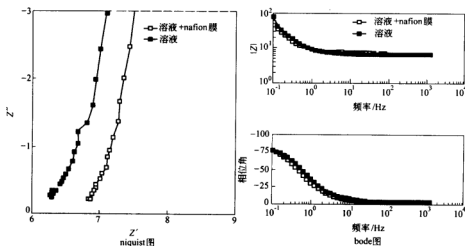


图 2 热压前膜电导率测量

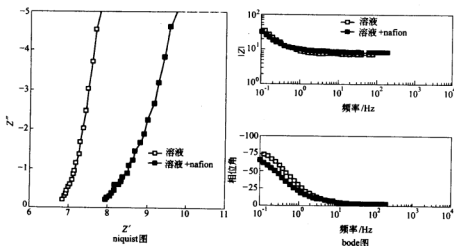


图 3 热压后膜电导率测量

将热压后的 nafion117 膜浸泡在不同溶液中观察电导率的变化,具体试验数据如表 1 所示。其中,膜 4 浸泡在去离子水中,膜 5 浸泡在 0.5M 的硫酸中。由表 2 可以看出,热压后膜的电导率明显下降,经过 24h 的浸泡后,膜的电导率又有很大提高。

表 1 热压浸泡循环试验数据表

序 号	热压前电 阻/ Ω	热压前电 导率/ $S \cdot cm^{-1}$	热压后电 阻/ Ω	热压后电 导率/ $S \cdot cm^{-1}$	浸泡 24h 后 电阻/ Ω	浸泡 24h 电 导率/ $S \cdot cm^{-1}$
膜 4	1.078	4.217×10^{-2}	5.031	9.037×10^{-3}	1.135	4.006×10^{-2}
膜 5	2.782	1.634×10^{-2}	4.742	9.588×10^{-3}	1.444	3.149×10^{-2}

表 2 预处理膜的电导率测量

序 号	处理时间/h	电阻/ Ω	电导率/ $S \cdot cm^{-1}$
膜 1	2	28.210	1.61×10^{-3}
膜 2	2	28.648	1.59×10^{-3}
膜 3	4	1.546	2.94×10^{-2}

3.2 预处理时间对膜电导率的影响

改变质子交换膜(nafion117)预处理时间(3% H_2O_2 煮沸 0.5h,去离子水煮沸 0.5h,5% H_2SO_4 煮沸 0.5h,去离子水煮沸 0.5h),考察对膜电导率的影响。膜 1 和膜 2 缩短了预处理的时间。膜 3 与膜 1 和膜 2 对比,四步预处理工艺时间均为 1h。试验数据如表 2 所示。由表 2 中数据可以明显看出,处理时间对膜电导率影响很大。减少膜的预处理时间使得膜的质子化不够充分,因此将减小膜电导率。

3.3 温度对 nafion117 膜电阻的影响

测试了不同温度下同一质子交换膜电导率的数值,具体数据如表 3 所示。由表 3 的数据可以看出,随着温度的升高膜的电导率增大。我们也可以看到,膜电导率的起伏并不是很大,所以温度对膜电导的影响较热压浸泡来说是比较小的。质子交换膜随着处理温度的升高,膜的电导率也增加,这是由于温度在一定范围的增加并没有使膜内的水分流失过多,而随着时间的增加质子的传导速率得到提高,因此电导率有所上升。

表 3 温度对 nafion117 膜电阻影响数据表

温度/ $^{\circ}C$	膜电阻/ Ω	膜电导率/ $S \cdot cm^{-1}$	温度/ $^{\circ}C$	膜电阻/ Ω	膜电导率/ $S \cdot cm^{-1}$
20	2.121	2.143×10^{-2}	60	1.581	2.876×10^{-2}
40	1.796	2.532×10^{-2}	80	1.206	3.770×10^{-2}

4 结论

本文提出了一种测试电导率的方法,实验设施简单、容易操作,这种装置不仅能测量质子交换膜的电导率,还能测量与质子交换膜类似的薄膜、膜电极的电阻。可以应用于其他电池隔膜电导率的测试,具有实用意义。

研究了不同因素对膜电导率的影响结论如下:

- (1) 经过热压后膜的电导率有明显的下降。
- (2) 热压后的质子交换膜浸泡在去离子水中和硫酸溶液中一定的时间后,膜的电导率有很大提高。
- (3) 减少膜的预处理时间严重影响膜电导率的大小。
- (4) 一定范围内,温度对质子交换膜影响不大,随着温度的升高,膜的电导率也增大。

参 考 文 献

- 1 Kerres J A. J. Membr. Sci., 2001, 185; 3
- 2 于景荣,邢丹敏,刘富强,刘建国,衣宝廉. 燃料电池用质子交换膜的研究进展. 电化学, 2001, 4(7): 385~395
- 3 吴成伟,张伟. 新世纪能源之星——燃料电池——希望与挑战. 电源技术, 2004, 2(28): 109~112
- 4 Fadley C S, Wallace R A. Electropolymer studies (II). Electrical conductivity of a polystyrene sulfonic acid membrane[J]. J. Electrochem Soc., 1968, 115: 1264
- 5 Subrahmanyam V, Lakshminarayanaiah N. A rapid method for the determination of electrical conductance of ion-exchange membranes[J]. J. Phys. Chem., 1968, 72: 43
- 6 Gardnet C L, Anantaraman A V. Measurement of membrane conductivities using an open-ended coaxial probe[J]. J. Electroanal Chem., 1995, 395: 67
- 7 潘牧,罗志平,张东方,袁润章. 质子交换膜导电性的测试方法分析. 电池, 2002, 3(32): 161~164

模式识别法研究低熔点热电池用熔盐电解质

高贵华 马瑞新

罗远辉 王力军

(北京科技大学)

(北京有色金属研究总院)

摘 要:本文利用模式识别优化方法中的主成分分析技术(PCA)研究了热电池用低熔点电解质;通过大量的实验,以熔盐电解质的熔点为主要参数,量化计算了各主要成分对熔点的影响权重,借此比较了各主要成分对熔盐电解质熔点影响的重要性,在此基础上根据判别方程预测已知组成的熔盐电解质的熔点情况,也可以根据现有熔点情况配置所需要的电解质的组成。认为,PCA 方法可以快速准确地研究熔盐电解质的熔点。

关键词:模式识别 主成分分析(PCA) 熔盐电解质 熔点

STUDIES ON THE LOW-MELTING POINT ELECTROLYTES USED IN THERMAL BATTERIES BY PATTERN RECOGNITION

Gao Guihua Ma Ruixin

(University of Science and Technology Beijing)

Luo Yuanhui Wang Lijun

(Beijing General Research Institute for Non-ferrous Metals)

Abstract: Melting points of the molten electrolytes used in thermal batteries were investigated by PCA technology of pattern recognition. Effects of prominent compositions on the melting point were compared and calculated quantificationally. Based on aforementioned calculations, melting points of molten electrolytes were forecast by discriminant and the optimized compositions of molten electrolytes were obtained. The results show that the melting points of molten electrolytes can be investigated by PCA technology exactly.

Keywords: pattern recognition prominent composition analysis(PCA) melting electrolyte melting point

1 引言

模式识别法实际上是一种归纳型的思维方式,即从个别到一般的过程,所得到的规律是经验性或半经验性的,但是这些规律往往蕴涵了具体研究对象的某些个性特征,使得这些总结出来的规律很适合研究对象的问题解答。根据这些规律来指导实验或提供线索,可以大大减少传统“炒菜式”实验方法的盲目性,有助于总结规律、预报未知、缩短研发周期。

模式识别计算方法主要有主成分分析(PCA)、最优判别平面(ODP)和偏最小二乘法(PLS)等。本研究采用主成分分析(PCA)方法进行模式识别的计算,因为这种方法更加简单、分类判别的能力更强。

2 主成分分析(PCA)

2.1 主成分分析法及其性质^[1]

主成分分析法是一种最常用的空间变换计算方法,它通过主成分变换使经标准化的原始变量重新组合成若干个矢量,使它们之间不相关,而且第一个矢量能反映样本间变量的最大差异,也就是说,样本集在该矢量上的投影坐标是按照样本间变量差异大小确定的,其他矢量所反映的这种差异程度依次降低。用统计分析语言,称这些矢量反映样本离差的方向。

主成分矢量是原始样本向离差最大的方向投影的轴,因此,选择若干本征值大的主成分构成的子空间,可提取最能表现样本差异性质的信息作为新的变量。并且主成分矢量两两相交,因此,用主成分矢量作为新的特征变量,信号不会重叠,这样可以用于少于原始变量数目的新变量更稳定地描述变量和目标的关系。

2.2 PCA 的算法步骤

PCA 的算法步骤如下:

- (1) 数据标准化;
- (2) 求协方差矩阵;
- (3) 求协方差矩阵本征值和本征矢量;
- (4) 计算变量的主成分贡献率;
- (5) 计算训练样本的主成分;
- (6) 二维主成分映照。

如要预报未知样本,其步骤如下:用训练样本集的平均值和标准差对它们标准化,按照上述第(6)步计算它们的 PCA 投影坐标,通过二维显示,目测即可判别其归属。同样,可以把映照图上优类点附近的外延区域看作是可探优化区,在其中可能会找到具有更优性能的优类点。而在本研究中,主要的目的是确定出熔点较低的熔盐电解质的最佳配比组成。

3 实验

实验中所用的材料全部是分析纯的,其中 LiNO_3 、 LiF 和 KBr 的纯度都不低于 99%, KCl 的纯度不低于 99.8%, LiCl (无水)的纯度为 99.9%,而 LiBr (无水)的纯度不低于 98%。它们均在 170℃ 下真空干燥 4h,冷却后保存在干燥器中备用。药品的配制在充满氩气的手套箱中进行,通过研磨使其均匀(此操作也是在充满氩气的手套箱中进行),装在刚玉坩埚中,将其放入有氩气保护的熔化炉中进行熔化,在降温过程中记录温度随时间的变化得到温度—时间曲线。用日本 SHIMADEN FP93 可编程 40 段 0.3 级 PID 调节器测试熔盐温度。通过温度—时间曲线得到熔盐的熔点。

4 PCA 方法处理实验数据结果与讨论

表 1 列出了实验中获得的 22 组数据组成样本集,选取了 LiNO_3 、 KCl 、 LiCl 、 LiBr 、 KBr 和 LiF 6 个组分,6 种药品比例之和为 100%,独立变量只有 5 个,本研究中选 LiNO_3 、 KCl 、 LiCl 、 LiBr 、 KBr 为变量,依次以 $x_1 \sim x_5$ 表示,构成 5 维样本空间。现以熔点为分类依据,对

实验收集的数据样本进行 PCA 分析。

表 1 模式识别计算训练样本集

样 本 号	x_1 (LiNO ₃) /mol · %	x_2 (KCl) /mol · %	x_3 (LiCl) /mol · %	x_4 (LiBr) /mol · %	x_5 (KBr) /mol · %	熔 点 /℃	类 型
1	10	4.2	5.8	48	30	289	1
2	10	8.4	11.6	42	26.25	295	1
3	20	4.2	5.8	42	26.25	266	1
4	20	8.4	11.6	36	22.5	272	1
5	20	12.6	17.4	30	18.75	284	1
6	30	4.2	5.8	36	22.5	241	1
7	30	8.4	11.6	30	18.75	254	1
8	30	12.6	17.4	24	15	276	1
9	40	4.2	5.8	30	18.75	230	1
10	40	8.4	11.6	24	15	242	1
11	40	12.6	17.4	18	11.25	293	1
12	40	16.8	23.2	12	7.5	281	1
13	20	16.8	23.2	24	15	307	2
14	20	25.2	34.8	12	7.5	307	2
15	10	12.6	17.4	36	22.5	312	2
16	10	16.8	23.2	30	18.75	322	2
17	10	21	29	24	15	327	2
18	10	25.2	34.8	18	11.25	334	2
19	10	29.4	40.6	12	7.5	327	2
20	10	33.6	46.4	6	3.75	337	2
21	30	16.8	23.2	18	11.25	311	2
22	30	21	29	12	7.5	308	2
平均值	22.27	14.7	19.85	25.64	16.02		
标准差	11.52	8.47	12.01	11.44	7.15		

本实验设定熔点大于 300℃ 为高熔点, 小于 300℃ 为低熔点, 按此对熔点种类进行分类, 依此同理进行主成分分类, 得结果如图 1 所示。从图 1 中可见, 低熔点和高熔点类很好地得到了分开, 低熔点的样本点集中分布在投影图的右下方, 高熔点的样本点则集中分布在投影图的左上方。箭头所指是熔点降低的方向。 $f(x)$ 是分类判别线。

在主成分分类图上求出分类判别线 $f(x)$ 的表达式是:

$$T_2 - 1.17T_1 + 0.25 = 0 \quad (1)$$

由于在计算投影矢量轴时有:

$$T_1 = 0.0684x_1 - 0.5048x_2 - 0.5048x_3 + 0.4928x_4 + 0.4928x_5 \quad (2)$$

$$T_2 = -0.8598x_1 + 0.2208x_2 + 0.2208x_3 + 0.2858x_4 + 0.2858x_5 \quad (3)$$

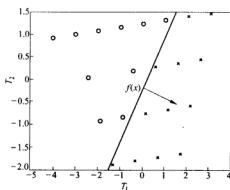


图 1 熔盐电解质熔点的主成分分类图

将式(2)和式(3)代入式(1)得:

$$f(x) = -0.9398x_1 + 0.8114x_2 + 0.8114x_3 - 0.2908x_4 - 0.2908x_5 + 0.25 = 0 \quad (4)$$

欲使设计的优化方案落入熔点较低的分佈区,要求: $f(x) < 0$, 为了满足 $f(x) < 0$, 要求带正系数的变量小于现有平均值, 而带负系数的变量大于平均值。系数绝对值的大小也反映了该变量的权重。从上式中可知, 要使熔点降低需提高 LiNO_3 、 KBr 和 LiBr 的含量, 降低 KCl 和 LiCl 的含量。由此, 可以设计出一组实验参数为 (50, 0, 0, 30, 20, 0), 标准化之后变成 (2.407, -1.736, -1.653, 0.3811, 0.5566), 代入式(4), 知 $f(x) = -5.0346$, 属于低熔点类。实验验证果然属于低熔点类。

同理, 要对投影图中某个可探优化区域(如图1的左下角和右下角的空白区)进行研究, 则需要在该区选好点, 再采用逆映照技术还原转换成相应的配比参数即可。例如在图1右下角空白区任取一点为 ($T_1 = 2, T_2 = -1$), 则根据式(2)、式(3)有:

$$0.0684x_1 - 0.5048x_2 - 0.5048x_3 + 0.4928x_4 + 0.4928x_5 = 2 \quad (5)$$

$$-0.8598x_1 + 0.2208x_2 + 0.2208x_3 + 0.2858x_4 + 0.2858x_5 = -1 \quad (6)$$

对于 PCA 的逆映照, 由于 PCA 方法只有两个矢量, 平面上的一个可探优化点只提供两个坐标, 构成两个线性方程(5)、(6), 无法求解。但是为了应用线性逆映照技术, 必须设法找到一些边界条件。考虑到本研究中影响熔点的各组成的贡献率的大小, 故可以只解两个最重要的变量, 而其他变量则用可探优化点的近临点变量数值代替。本研究中选 LiNO_3 和 LiCl 为变量(即 x_1 和 x_3), 其他用近临点数值代替, 经过估算可设计出一组新的优化点为 (36.62, 4.2, 10.43, 28.18, 2.75), 实验验证其熔点较低。

5 结论

由以上分析可知采用主成分分析(PCA)方法确实很好地将高熔点类和低熔点类分开来, 并且可以量化计算各成分对熔点的影响权重, 借此可以比较各成分的重要性。根据判别方程可以预测已知组成的熔盐电解质的熔点情况, 也可以根据现有熔点情况配置所需要的电解质的组成。因此, 借助 PCA 方法可以快速准确地研究熔盐电解质的熔点。

参考文献

- 1 刘洪霖, 包宏, 著. 化工冶金过程人工智能优化. 北京: 冶金工业出版社, 1999
- 2 Swinkels DA. Advances in Molten Salt Chemistry, Vol. 1. edited by Braunstein J, Mamantov G, Smith GP. New York: Plenum Press, 1971: 165~223
- 3 谢刚, 著. 熔融盐理论与应用. 北京: 冶金工业出版社, 1998

用硫酸锰溶液直接制备高纯四氧化三锰的难点和进展

邹 兴 陈德胜 孙宁磊 王国承

(北京科技大学)

摘 要:本文介绍了用硫酸锰直接氧化制备四氧化三锰的优点和难点以及进展。该法因成本低,对环境友好,一直引起国内外研究者的高度重视。难点是锰(II)的水解物氧化速度慢和容易过氧化,产品中硅、钙、镁、硫等杂质含量高,这些难点已在近期完全解决,并通过了教育部组织的鉴定。

关键词:四氧化三锰 制备 硫酸锰 难点

DIFFICULTIES AND PRESENT SITUATION OF DIRECT PREPARATION OF HIGH-PURITY Mn_3O_4 FROM MANGANESE SULFATE SOLUTION

Zou Xing Chen Desheng Sun Ninglei Wang Guocheng

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Difficulties and present situation of direct preparation of Mn_3O_4 from manganese sulfate solution are introduced. Some of its difficulties contain speed rate of low-oxidization, excessive oxidization of manganese hydrolyzates and high impurity levels such as sulfate, silicon and so on in Mn_3O_4 product. At present the problems have all been solved successfully.

Keywords: trimanganese tetroxide preparation manganese sulfate difficulty

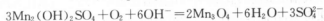
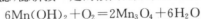
1 引言

高纯四氧化三锰是生产高性能软磁锰锌铁氧体的原料。锰锌铁氧体用于电子、信息、电器以及高新技术等领域,用于制造磁芯、磁带、磁盘和磁头,用于制造高性能变压器、电感器、磁放大器和天线棒等。目前制备四氧化三锰的主要方法是金属锰粉加铵盐催化氧化法^[1,2]。该法工艺成熟,生产工艺简单,最突出的缺点是生产成本高,且只能生产附加值低的普通级别四氧化三锰。目前每吨四氧化三锰的生产成本约为1.3万元,四氧化三锰的售价约为1.5万元,考虑到税金和销售费用等,几乎无利润可图。除金属锰粉催化氧化法外,国内外也进行了各种其他方法的研究,这些方法包括焙烧法^[3~6]、还原法^[7]、锰盐- MnO_2 氧化水热法^[8]和锰盐水热氧化法等。其中,锰盐水热氧化法因不经电解直接用硫酸锰溶液氧化制备四氧化三锰,简化了工艺,大幅度降低电能消耗,成本也大幅度降低,一直引起国内外的高度重视。但该法经本课题组多年系统研究后发现有许多有待解决的难点,主要有:(1)存在二价锰氧化为四氧化三锰的氧化速度很慢的问题,即动力学问题;(2)存在过氧化问题;(3)分离硫的问题;(4)分离钙镁的问题;(5)分离硅的问题。首先对该法进行研究的是

Michael Bellas^[9]和乾智行^[10](日本),他们对分离硫、钙和镁的问题进行了较为系统的研究,但没有从根本上解决。北京科技大学冶金学院邹兴课题组合从2000年开始进行了深入系统的研究,已经突破所有技术难点,成功进行了中试,并用该法同时生产出超高纯和普通级别的四氧化三锰,结束了我国一直不能生产高性能、高附加值的超高纯四氧化三锰的历史,获得的普通级别四氧化三锰吨成本比现有工艺低约2000~3000元。

2 锰(Ⅱ)水解产物的氧化速度

用硫酸锰溶液直接氧化制备四氧化三锰的一般工艺是先用廉价的氨水将硫酸锰溶液中的锰离子沉淀出来,然后过滤,滤饼按一定的液固比加水,再通空气氧化。氧化反应为:



以上反应是一个多相反应,反应速度很慢,如果不采取强化措施,氧化时间一般为12~16h,严重影响生产效率,一直是一个有待解决而又很难解决的问题。本课题组研究发现在95℃以下改变温度,在常压下改变氧的分压对反应速度都没有显著的影响。为了提高反应速度,Michael Bellas^[9]采用加温加压的方法,该措施虽然提高了反应速度,但加温加压方法存在对设备要求高、操作不方便以及在温度较高条件下硫酸锰溶液中的钙镁等杂质更容易水解沉淀等问题。

我们研究发现,锰(Ⅱ)水解产物的氧化速度可以通过加添加剂以及通过改变其晶体结构等措施得到提高,加入添加剂 NH_4Cl 、 NaAc 或 Na_2SO_4 的影响如表1所示。从结果可见,添加剂 NH_4Cl 和 NaAc 都能显著提高锰水解产物的氧化速率,添加 Na_2SO_4 对氧化反应速率几乎没有影响。分析对应的氧化产物SEM形貌图,添加 NH_4Cl 或 NaAc 的产物颗粒粒径小,分散性好,而且十分均匀(见图1);添加 Na_2SO_4 的产物颗粒大(见图2)。细小且均匀的固体颗粒有利于反应物氧的扩散,因而能促进氧化。

表1 温度为70℃和溶液pH=8.50时添加剂对锰水解产物氧化速度的影响

添 加 剂	$\text{NH}_4\text{Cl}/\text{g}$			NaAc/g			$\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{g}$		
	5	15	20	5	15	20	5	15	20
反应至终点的时间/h	10.3	8.6	6.5	10.8	7.5	6.8	11.5	11.7	11.3

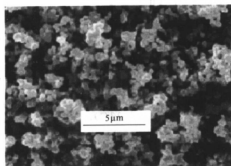


图1 加添加剂 NH_4Cl 时锰水解产物的氧化产物SEM形貌图

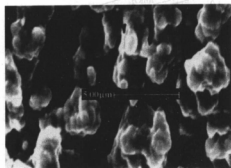
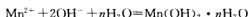


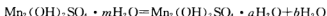
图2 加添加剂为 Na_2SO_4 时锰水解物的氧化SEM形貌图

新生成的硫酸锰水解物如 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ 都含有大量结晶水,实验结果显示这类水解物可以通过加热处理改变其晶体结构而得到活化。有关反应如下:

硫酸锰水解反应:



活化反应:



活化以后可以大幅度提高其氧化活性,比较容易被空气或氧气氧化为四氧化三锰,结果如表 2 所示。结果可见,在同样条件下将经活化的锰水解物氧化为四氧化三锰的时间缩短将近二分之一,生产效率大幅度提高。

表 2 活化时间对硫酸锰水解物氧化速度的影响

活化时间/h	5	8	10	15	20	24	28	30
氧化反应终点时间/h	11.5	11.6	10.7	9.8	7.4	6.6	6.7	6.5

注:活化温度为 55℃。

3 氢氧化锰的过氧化

从 $\text{Mn}-\text{H}_2\text{O}$ 系 $e\text{-pH}$ 图(图 3)可知,氢氧化锰在一定 pH 值下很容易氧化生成 Mn_3O_4 , 同时也能氧化生成 Mn_2O_3 和 MnO_2 等氧化物。

氧化氢氧化锰的条件如果不严格控制很难得到单相 Mn_3O_4 , 只能获得锰的混合氧化物,图 4 为氢氧化锰用空气氧化后的产物的 X 射线衍射图。从图可知,产物主要为 Mn_3O_4 和 MnOOH 的混合物。如何避免生成锰的其他氧化物也是该法的一个难点。

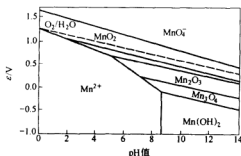


图 3 $\text{Mn}-\text{H}_2\text{O}$ 系 $e\text{-pH}$ 图(80℃)

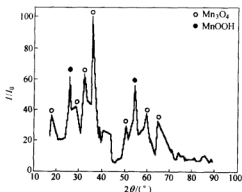


图 4 氢氧化锰氧化产物的 X 射线衍射图
($\text{pH}=8.5$, 温度为 80℃, 氢氧化锰与水之比 1:10)

我们通过研究发现,氢氧化锰的过氧化与溶液的 pH 值、反应温度、反应时间、氢氧化锰的晶体结构、共存 SO_4^{2-} 离子浓度以及是否添加剂和添加剂的添加量等因素有关,经严格

控制和协调这些因素后的氢氧化锰氧化产物为单相 Mn_3O_4 , 结果如图 5 所示。

4 硫的去除

用硫酸锰溶液不经电解直接在碱性条件下氧化制备四氧化三锰, 实验发现氧化产物中硫含量明显偏高, 且很难降低, 是该法最难解决的一个问题。Michael Bellas 为了降低产物中的硫含量, 采用一次甚至二次高温高压氧化以及加添加剂等辅助措施, 也只能将氧化产物中的硫降至约 0.2% (以 SO_3 计), 远高于现有企业标准的 0.075%。

本课题组研究发现四氧化三锰产物中硫含量高是一个综合因素造成的, 要降低产物中的硫含量, 需要解决以下问题: 一是了解硫酸锰溶液在氨水介质中的水解机理和锰离子水解后生成的水解物的形态, 并且在此基础采取某些强化措施控制或避免某些水解物形态的生成; 二是了解锰的各种水解物形态的氧化过程动力学, 从动力学角度分析产物中硫含量的原因; 三是控制氧化过程的工艺条件, 如温度、pH 值、共存 SO_4^{2-} 的浓度、氧化时间、添加剂种类和加入量等。本课题组已经全面研究并且十分完善地解决了这些问题, 获得的超高纯四氧化三锰中硫含量 0.0001%~0.0035%, 普通级别四氧化三锰中硫含量 0.020%~0.046%。国内普通级别四氧化三锰企业标准中规定硫含量为 0.03%。

5 镁的去除

锰矿用硫酸浸出时, 矿石中的大量钙镁同时被浸出, 浸出液中钙镁离子的浓度与浸出液的酸度有关。当溶液 $pH < 3.0$ 时, 随着 pH 值的减小, 两者的浓度急剧增加。硫酸钙是微溶于水的, 硫酸镁在水中的溶解度也不大, 但硫酸钙和硫酸镁的溶解度因在酸性溶液中生成硫酸氢钙和硫酸氢镁而增加; 当溶液 $pH > 5.0$ 时, 随着 pH 值的增加, 两者的浓度几乎不变。在弱酸性、中性或碱性溶液中, 因硫酸锰溶液中的钙镁只以硫酸钙和硫酸镁形式存在, 所以其溶解度不受酸度影响。本课题组实验发现将浸出液的 pH 控制大于 5.0 时可以将相当一部分钙镁离子以硫酸钙和硫酸镁形式沉淀除去。采用提高溶液的 pH 值的方法除钙镁后, 溶液中钙离子浓度约为 0.65g/L, 镁离子浓度约为 4.45g/L, 钙镁离子的浓度都很高, 这样的溶液还不能直接用于制备四氧化三锰。除钙镁最常用的方法是 NH_4F 法, 它是利用 NH_4F 中的 F^- 与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 生成氟化物沉淀方法将钙镁除去。用 NH_4F 除钙镁的结果如表 3 所示。从结果可见, 用氟化铵除钙镁的效果并不理想, 无法达到将四氧化三锰中的钙镁分别降低至 0.005% 的目的。本课题组采用特殊的方法已经将四氧化三锰中的镁降低至小于 0.0001%, 钙小于 0.00001%, 远小于企业标准规定的钙镁各为 0.005% 的数值。

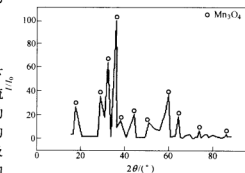


图 5 严格控制氧化条件后氢氧化锰氧化产物 X 射线衍射图

表3 氟化铵沉淀钙镁离子的效果

NH ₄ F/g		4	5	6	12
硫酸锰溶液	Ca ²⁺ /g·L ⁻¹	0.542	0.496	0.215	0.623
	Mg ²⁺ /g·L ⁻¹	3.105	2.874	1.523	0.853
四氧化三锰	Ca/%	0.1291	0.0893	0.0226	0.1694
	Mg/%	0.473	0.267	0.0673	0.0284

注:浸出液除钙镁的条件:pH=5.00,温度 35℃,1000mL 硫酸锰溶液。

6 硅的去除

硅对软磁铁氧体的性能有严重影响,因此对四氧化三锰中硅的含量有严格的要求。用锰矿石的硫酸浸出液直接氧化制备四氧化三锰过程中分离硅的问题在国内外还未见有研究报道。

本课题组研究发现未经除硅的硫酸锰溶液中硅的浓度一般为 22mg/L,用含硅 22mg/L 的溶液直接制备四氧化三锰,则产品中的硅含量大大超标。硫酸锰溶液中的硅有胶体硅和活性硅,并且大部分硅以活性硅的形式存在。相对来说胶体硅比较容易去除,活性硅比较难去除。采用常见的混凝剂等方法能将一部分硅除去,但产品中的硅(SiO₂)还大于 0.018%,该值大于现有企业标准规定的 0.010%。本课题组经系统研究,已经研究出一种全新的分离硅的方法,采用新方法分离硅后的硫酸锰溶液硅的浓度降低至 0.8mg/L 以下,用该净化液制备四氧化三锰获得的产品中硅(SiO₂)含量小于 0.0028%。

参考文献

- Laughlin, et al. Process for preparing high purity Mn. sub. 30. sub. 4. 1989, US4812302
- 姚震江. 高纯 Mn₂O₃ 和锰系列化合物的制备. 中国锰业, 1992, 10(2-3): 114
- 才运达, 陈孟军, 邓建元. EMD 半成品制备 Mn₂O₃ 的研究. 中国锰业, 1993, 10(1): 25
- 段希圣. 高纯四氧化三锰的焙烧制备方法. 1999, CN1232788A
- 刘红光. 软磁铁氧体用四氧化三锰的制备方法. 2001, CN1295978A
- 汪文辉. 一种四氧化三锰的制备方法. 2002, CN1365949A
- Welsh. Preparation of Mn. sub. 30. sub. 4. 1983, US4411878
- 高橋健一, 市田正典. 四氧化三锰的合成方法. 1991, 平 3-193627(日本)
- Michael Bellas, William Leslie Seddon. Preparation of trimanganese tetroxide. 1974, GB1374975
- 乾智行, 馬伏弘恭. 四氧化三锰的制備方法. 1993, 特開平 5-208824(日本)

气相还原制备 Nb_3Sn 合金超微粉末

朱 骏 李宏杰 孙根生 朱鸿民

(北京科技大学)

摘 要: 本文在氢气气氛中, 用氢气还原五氯化铌和氯化亚锡的混合蒸汽制备出了一种黑色粉末。XRD 的分析结果表明, 这种黑色粉末是 Nb_3Sn 及其氢化物 ($\text{Nb}_3\text{Sn}_2\text{H}_{1.98}$) 的混合物; TEM 分析显示, 该粉末颗粒细小且分布较均匀, 平均粒径为 30~40nm。

关键词: 氢还原 CVD Nb_3Sn 超微粉末

PRODUCTION OF ULTRA-FINE Nb_3Sn POWDER BY HYDROGEN REDUCTION

Zhu Jun Li Hongjie Sun Gensheng Zhu Hongmin

(University of Science and Technology of Beijing)

Abstract: In this article, a fine black powder has been prepared by hydrogen reduction of commixed vapor of NbCl_5 and SnCl_2 in argon atmosphere. The result of X-ray diffraction indicates that the powders are the mixture of Nb_3Sn and its hydride ($\text{Nb}_3\text{Sn}_2\text{H}_{1.98}$). At the same time, fine and homogenous particles with an average diameter of 30-40 nanometers are observed by Transmission Electron Microscopy (TEM).

Keywords: hydrogen reduction CVD Nb_3Sn ultra-fine powders

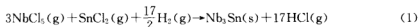
1 引言

人类发现超导现象已逾 90 年, 但目前工业上得以实用的低温超导材料也只有 Nb-Ti 合金以及 Nb_3Sn 金属间化合物。相对来讲, Nb_3Sn 金属间化合物的临界温度 (T_c)、临界磁场强度 (H_c) 以及临界电流密度 (J_c) 均比较高, 但是它的缺点也同样很明显, 那就是脆性大, 这使得它的加工性能较差, 从而极大地限制了它的应用。为了解决这一问题, 人们发展了多种制备方法, 如青铜法、铌管法、包卷法等^[1,2]。这些方法存在的普遍问题一是工艺流程太长, 致使 Nb_3Sn 的价格居高不下; 二是只适用于制备线材, 对于棒材、板材、块材等依旧是无能为力。另外, 有研究表明, 对于 Nb_3Sn 来讲, 其临界电流密度 J_c 对晶粒尺寸有明显的依赖关系, 晶粒越细, J_c 越高^[3]。这给了我们一个启示, 如果能获得 Nb_3Sn 的超细微粉末, 然后将其烧结成形, 将有可能得到性能优良的 Nb_3Sn 超导棒、板或块。

化学气相沉积 (CVD) 是一种工艺简单连续、流程短、效率高的工艺方法, 当用这种方法制备粉末时, 所得粉末产物具有纯度高、粒度细、粒径可控等优点, 因而得到了广泛的重视^[4]。这其中, 气相还原法是一种比较简洁方便的粉末制备方法。实际上, 这种方法早在 19 世纪就已经出现, 当时主要是应用于薄膜的沉积制备^[5]。到了 20 世纪 70~80 年代, 美国和日本的一些学者们就气相氢还原制超微粉末进行了研究^[6,7], 并且制备出了高纯度

的 Fe-Co、Fe-Ni 等合金的微细粉末,其平均粒径在 100~600nm 左右。此外,若在反应气体中添加非金属的化合物气态组分如 NH_3 、 N_2 等,还能够合成出一些高性能陶瓷如氮化铁等^[8]。

本文在用氢气还原五氯化铌蒸气制取出超微铌粉的基础上^[9],进一步研究了在惰性气氛中用氢气还原五氯化铌蒸气和氯化亚锡蒸气的气态混合物来制备 Nb_3Sn 合金超微粉末的可行性。该还原反应的总反应式可表示如下:



2 实验

还原反应是在自制的石英反应器中进行的,如图 1 所示。实验时,用氩气做载流气来携带氯化物蒸气,并使两种不同的氯化物蒸气在混气区充分混合;在反应区,氢气和氯化物混合气体充分混合并发生反应;反应后生成的金属微粒在形核区经过结晶形核变成固相后,在收集区被过滤器阻挡下来并被收集起来。反应后的尾气经纯水吸收装置吸收完其中的气体副产物 HCl 后可排入大气。整个实验过程是在约 1atm 下的开放体系中进行的。反应结束后,在体系中通入极少量空气以使粉末钝化,然后将收集器上得到的产物收集起来,准备进行分析。

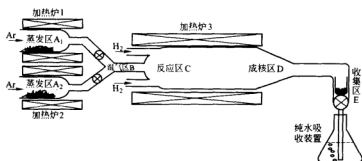


图 1 氢还原反应装置示意图

3 结果及讨论

3.1 成分分析

采用 X 荧光法分析了粉末产物的元素组成及含量。表 1 为 1000℃ 下,反应气体流量分别为 SnCl_2 0.035g/min, NbCl_5 0.155g/min, 氢气 2L/min 的条件下所得粉末产物的成分分析结果。分析结果表明,粉末中金属铌和锡的总含量达到了 89.61%,且摩尔比 $\text{Nb}:\text{Sn}=3.48:1$,与预期的配比 $\text{Nb}:\text{Sn}=3:1$ 比较接近,由此可以认为反应基本按式(1)进行。粉末中氯元素的含量比较高,达到了 7.36%,这主要是由于反应物未完全反应,以及产物粉末吸附了氯化氢所致。而粉末产物中氧元素的含量则达到了 2.80%,由于整个反应过程中并没有引入氧元素,这表明粉末产物的表面活性较大,暴露于空气时很容易吸附氧。

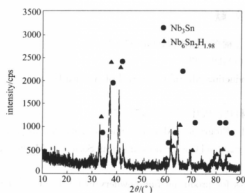
表 1 粉末产物化学成分

元 素	Nb	Sn	Cl	O
质量分数/%	65.55	24.06	7.36	2.80
摩 尔 比	3.48	1	1.02	0.86

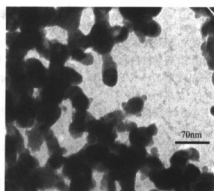
3.2 XRD 和 TEM 分析

图 2 为在收集器上收得的黑色粉末产物的 XRD 分析结果。结果表明,反应所得的粉末产物是 Nb_3Sn 及其氢化物的混合物,其中的氢化物可以在一定温度下分解而变成金属^[10]。

图 3 为收集器上收得的黑色粉末产物的 TEM 图。从图中可以看出,还原反应得到的原始粉末基本呈球形且为团聚状态,团聚体的粒径平均在 20~40nm 之间。

图 2 Nb-Sn 合金粉的 XRD

(合成条件: SnCl_2 流量 0.035g/min, NbCl_3 流量 0.155g/min, 氢气流量 23mL/min, 氩气流量 2L/min, 反应温度 1000℃)

图 3 Nb-Sn 合金粉的 TEM 图

3.3 反应率及粉末收得率

反应结束后,通过对纯水吸收装置中的溶液进行 pH 滴定,我们可以得到氯化物的反应率;通过对收集到的粉末进行称重,我们可以得到粉末的收得率。表 2 给出的是氢气流量对反应率以及粉末收得率的影响结果。其中,反应率=滴定 H^+ 量/理论 H^+ 量;粉末收得率=实得粉末量/理论粉末量。

表 2 氢气流量对反应率及粉末收得率的影响

编 号	氢气流量/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	总流量/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	反应率/%	粉末收得率/%
1	920	920	91	110
2	1200	1200	93	108
3	1370	1370	95	105
4	2100	2100	94	106

注: SnCl_2 流量 0.035g/min, NbCl_3 流量 0.155g/min, 反应温度 1000℃。

从表 2 可以看出,在本反应体系中,氯化物的反应率都保持在 90% 以上,并且随着氢气

流量的增加,氯化物的反应率先是有所提高,然后又有所降低。这是因为氢气是还原剂,它的量的增加必然会提高氯化物的反应率,但氢气的流量太大的话,会导致反应物来不及完全反应就被带离了反应区从而使得反应率反而降低。而粉末的收得率则随着氢气流量的增加先是减少随后又有所提高,但都超出了理论收得率,这主要是由于未被还原的 Cl 元素混在粉末产物中以及粉末产物吸附了氯化氢气体所致。

4 结论

通过上述分析可得到以下结论:

- (1) 用氢热还原法可以合成铌锡合金的超微粉末;
- (2) XRD 分析表明,用这种方法制取铌锡合金粉时,得到的原始产物是 Nb_3Sn 及其氯化物的混合物;TEM 分析显示,该粉末颗粒大致呈球形,其平均粒径在 20~40nm 之间。

参考文献

- 1 宁兴龙. 超导技术发展现状与实际应用前景(I)[J]. 稀有金属快报, 2003, (3): 6~11
- 2 朱孝信. 超导材料的发展近况[J]. 武汉造船, 1994, (1): 29~37
- 3 Scanlan RM, et al. Flux pinning centers in superconducting Nb_3Sn [J]. Journal of Applied Physics, 1975, 46(5): 2244~2249
- 4 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科技出版社, 2001: 25, 51~66
- 5 Choy KL. Chemical vapour deposition of coatings[J]. Progress in Materials Science, 2003, 48: 57~170
- 6 Yang WC, et al. Chemical vapor deposition. 4th International Conference, American Society of Mechanical Engineer, Boston, Massachusetts, 1973
- 7 Yoshizawa Aknori (Toho. Zinc. Co., Ltd.). Process for producing fine powdery metal[P]. US Patent US4383852, 1983-05-17
- 8 曹茂盛, 等. 热管炉加热气相还原法制备 Fe/N 超细粉末[J]. 粉体技术, 1995, 1(3): 26~29
- 9 郭晓菲, 等. 氢还原法制备超微铌粉[A]. 冶金研究[C]. 王新华, 等编. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 296~300
- 10 Siemens AG. A process for the preparation of the intermetallic compound niobium-tin(Nb_3Sn)[P]. GB Patent GB 1082328, 1967-09-06

氧化锌铝溅射靶材及其薄膜的制备

刘 斌 马瑞新 邵 伟 高贵华

(北京科技大学)

摘 要:用化学共沉淀法制备了氧化锌铝粉末,用冷等静压+常压烧结法制备了相对密度为96.7%的氧化锌铝溅射靶材,并用射频磁控溅射法在玻璃基体表面制备了相应的氧化锌铝薄膜。分析表明,所制备的薄膜具有(002)面的单一择优取向,可见光平均透过率高于80%。

关键词:透明导电薄膜 氧化锌铝(ZAO) 化学共沉淀 靶材

PREPARATION OF Al-DOPED ZINC OXIDE SPUTTERING TARGET MATERIALS AND THIN FILMS

Liu Bin Ma Ruixin Shao Wei Gao Guihua

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Aluminum doped zinc oxide ($\text{ZnO}:\text{Al}$), abbreviated as ZAO, is a novel and widely used transparent conductive material. The ZAO powder was synthesized by chemical co-precipitation. ZAO ceramic target materials for sputtering were fabricated by sintering in air and ZAO transparent conductive films were prepared by RF magnetron sputtering. Analysis prove that such film has an orientation of (002) crystal panel paralld to the surface of glass workpieces. The average transmittance of the films in the visible region exceeds 80%.

Keywords: transparent conductive film Al-doped zinc oxide chemical co-precipitation sputtering target materials

1 引言

所谓透明导电薄膜是指既具有高的导电性(电阻率不大于 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$),在可见光范围又有很高的透光性(波长在 380~780nm 范围内的平均透光率大于 80%),同时在红外光范围有很高的反射性的薄膜^[1]。由于这种薄膜兼具这种低电阻率和高透光率的特性,而在很多领域得到了应用,特别是光电子行业,如太阳能电池、平面显示器、防雾玻璃、红外和雷达复合隐身材料等^[2~4]。

自从 Badeker^[5]在 1907 年首次报道了 CdO 透明导电薄膜,人们就对透明导电薄膜的研究产生了浓厚的兴趣。氧化铟锡($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$,意指掺杂锡的氧化铟,简称为 ITO)薄膜是目前应用最广、研究最深入的一种透明导电薄膜。然而,ITO 薄膜的主成分为铟,其价格昂贵、储量稀少,因此 ITO 薄膜的制备成本很高。相比之下,氧化锌铝($\text{ZnO}:\text{Al}$,掺杂铝的氧化锌,简称为 ZAO)原料丰富、价格低廉、无毒性,且具有可同 ITO 相比拟的光电特性,被认为最具有成为 ITO 代用品的潜力,是值得深入研究的新一代透明导电膜材料^[6]。

制备 ZAO 薄膜的方法可以有很多种,如喷射法、凝胶法、蒸发法、化学气相沉积、离子

辅助沉积等等,但工业生产中普遍采用的方法为磁控溅射法。其中,ZAO磁控溅射靶材料的质量直接影响所得薄膜的性能。

目前ZAO靶材多采用氧化锌加一定比例氧化铝的机械混粉,经过热等静压或热压制备,本文采用共沉淀法制备氧化锌铝粉,经模压—冷等静压—高温烧结制得ZAO溅射靶材,并对利用射频磁控溅射生成的氧化锌铝薄膜的可见光透过率进行研究。

2 实验

2.1 氧化锌铝粉的制备

将一定量的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到去离子水中,充分搅拌,待溶解后,控制合适的温度,加入 NH_4HCO_3 ,调整pH值,恒温水浴下充分反应1h,抽滤,并用加热的去离子水洗涤。得到的滤饼在经低温脱水后在 600°C 下焙烧1h,研磨后即得到共沉淀的氧化锌铝粉。

2.2 氧化锌铝溅射靶材的制备

将共沉淀制得的和经机械混合制得的氧化锌铝粉,先用钢模在1MPa加压得到初步成形的毛坯,经过冷等静压后,毛坯密度进一步增加,最后在空气中按照一定的温度制度进行烧结,得到相应的氧化锌铝靶材。作为对比,同时用机械混粉法(一定配比的氧化锌和氧化铝,在球磨罐中混粉48h,其他相同)制作了相应的氧化锌铝靶材。

2.3 氧化锌铝薄膜的制备

镀膜实验在JGP450型高真空磁控溅射仪上进行,基片为普通玻璃,使用前在丙酮、去离子水、酒精中分别超声清洗5min。通入工作气体之前,用机械泵和分子泵将工作室抽真空至 $2 \times 10^{-4}\text{Pa}$,充入Ar气调整工作室气压为3Pa左右,起辉溅射。预溅射3~5min,清除靶材表面的污染物后,控制溅射时间为1.5h。溅射功率通过电压及电流控制,基片温度从室温到 400°C 连续可调。

使用722型光栅分光光度计来测量薄膜透光率(空气透过率为100%)。使用扫描电镜(Cambridge S-360型,加速电压15kV)来观察表面微观形貌并利用其能谱附件进行成分分析,用日本理学(Rigaku)公司 $\text{D}_{\text{MAX}}\text{-RB}$ 型X射线衍射仪(Cu靶的K α 射线,工作电压为40kV,工作电流为150mA)研究样品的结构。

3 实验结果及讨论

3.1 氧化锌铝溅射靶材的性能

相对密度是衡量磁控溅射靶材性能的主要指标之一。而孔洞的存在直接降低了靶材的密度,并导致磁控溅射过程的异常放电而影响薄膜的微观形貌。图1a,b分别为用机械混粉和共沉淀法制得的氧化锌铝靶材的表面形貌。

由图1可见,用机械混粉制得靶材的表面有较大的坑洞,而用共沉淀粉压制的靶材表面只均匀分布着一些细小的坑洞,这与实际测得的密度大小相吻合。共沉淀粉制得的靶材的

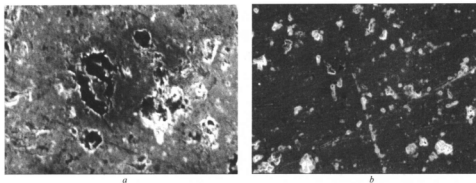


图1 氧化锌铝靶材的表面形貌
a—机械混粉制靶材；b—共沉淀粉制靶材

密度为 5.48g/cm^3 ，相对密度为 96.7% (ZnO 理论密度为 5.67g/cm^3)，而机械混粉制得的靶材的密度只有 5.18g/cm^3 ，相对密度为 91.4%，低于目前工业使用靶材要求的最低密度 96%。并且，在机械混粉制得靶材的表面还分布有少量黑点，如图 2 所示。

经过对 A 点的成分分析可以知道，此点中铝的原子含量为 21.28%，远远高于其余表面的 3.99%。这说明经过机械混合后，尽管混粉时间长达 48h，得到的氧化锌铝与作为掺杂剂的氧化铝未能充分混合均匀，仍有少量的氧化铝发生了富集。较大孔洞的存在以及氧化铝的不均匀分布，严重影响了机械混粉制备的氧化锌铝靶材的质量。

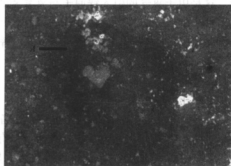


图2 靶材表面黑点的微观形貌图

3.2 氧化锌铝薄膜的性能

3.2.1 ZAO 薄膜的结构

Al_2O_3 相在氧化锌铝薄膜中，作为散射中心，会大大降低薄膜的电学性能如载流子浓度和迁移率^[7]。因此，为制备高质量的薄膜，必须对可能出现的 Al_2O_3 相严格控制。对基片

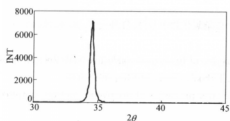


图3 常温制备 ZAO 薄膜的 X 衍射图

温度为室温，溅射功率为 60W，氩气总压为 0.45Pa，溅射时间为 1.5h 的氧化锌铝薄膜样品进行 X 射线衍射测试，如图 3 所示。表明所制备的样品只有在 34.6° 附近的 (002) 衍射峰，与 ZnO 晶体 (34.45°) 非常接近，说明铝替代了六方晶格中部分锌的格位，并未形成单独的 Al_2O_3 相，样品均为 (002) 晶面平行于衬底的择优取向的六方纤锌矿多晶结构。

3.2.2 ZAO 薄膜的光学性能

图 4 为基片温度为室温,溅射功率为 60W,氩气总压为 0.45Pa,溅射时间为 1.5h 的氧化锌铝薄膜样品在可见光范围的透射光谱。图 5 为保持总压为 0.45Pa,其他条件不变的情况下,氧分压对 ZAO 薄膜平均透过率的影响。

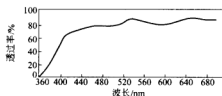


图 4 ZAO 薄膜的透射光谱

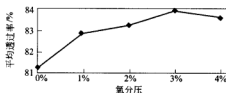


图 5 氧分压对 ZAO 薄膜透过率的影响

可以看出,由于 ZnO 的结晶温度较低,常温条件下制备出的 ZAO 薄膜就具有较高的透过率;而随着氧含量的增加,薄膜的透过率也略微增加,氧含量达到 3%以后,透过率趋于平稳。这是由于氧气的引入锌原子与氧紧密的结合成化合物,化合物呈完全的化学配比,减少了薄膜中的氧缺陷,使其表现出固有的透明无色的性质,增加了薄膜的透过率,当氧含量增加到一定量时,这种作用就趋于饱和,透过率也就趋于稳定了。

4 结论

通过上述分析可得到以下结论:

- (1) 使用化学共沉淀的氧化锌铝粉制备的氧化锌铝溅射靶材的相对密度达到 96.7%,而机械混粉制备的溅射靶材的相对密度只有 91.4%;
- (2) 射频溅射得到的 ZAO 薄膜具有明显的(002)晶面择优取向;
- (3) 所得 ZAO 薄膜的平均透过率均大于 80%,且随着氧分压的增加而提高,当氧分压达到 3%以后,透过率趋于平稳。

参考文献

- 1 Hartnagel H.L., Jain A.K., Jagadish C. Semiconducting Transparent Thin Films. UK: Paston Press, 1995; 306
- 2 陈光华,邓金祥,等. 新型电子薄膜材料. 北京:化学工业出版社,2002
- 3 Jin Seok Yang, Ha Yoon Seong, Min Jong Keum, In Hwan Son, Kyung Hwan Kim. Preparation of transparent conductive thin films by facing targets sputtering system. Surface and Coatings Technology, 2003, (169 ~ 170): 575 ~ 578
- 4 马格林,曹全喜,黄云霞. 红外和雷达复合隐身材料——掺杂氧化物半导体. 红外技术, 2003, 25(4)
- 5 Badeker K. Ann Phys (Leipzig), 1907, 22: 749
- 6 Chen M, Pei Z L., et al. Structural electrical and optical properties of transparent conductive oxide ZnO:Al films prepared by magnetron reactive sputtering [J]. J. Vac. Sci. Technol., 2001, A19(3): 963 ~ 970
- 7 Ellmor K, et al. Influence of discharge parameters on the layer properties of reactive magnetron sputtered ZnO:Al films. Thin Solid Films, 1994, 247: 15

无污染脱氧体脱氧的影响因素研究*

彭 波 周国治 李福桑 李丽芬 胡晓军

(北京科技大学)

摘 要:通过对脱氧体脱氧过程中脱氧电池外电路电压随时间变化规律的测定,以及所建立的理论模型,分析了脱氧过程中影响脱氧过程的因素。实验证明,用铝做脱氧剂时,脱氧体内壁确实会生成一层疏松的 Al_2O_3 产物层,影响脱氧过程的进行。研究表明,增大固体电解质与金属液接触面积,增大氧离子传质系数,降低外电阻,及时去除氧化锆管内壁的 Al_2O_3 产物层,都会使脱氧速度和脱氧效果得到改善。

关键词:无污染 脱氧 短路

THE INFLUENCING FACTORS RESEARCH OF UNPOLLUTED DEOXIDATION PROCESS USING THE DEOXIDATION UNITS

Peng Bo Chou Kuochih Li Fushen Li Lifan Hu Xiaojun

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Influencing factors are analysed during the course of deoxidization based on being measured the relation of extern voltage and time during deoxidization process, and the theoretic model was established. The results show that there is a loose production layer on the inside surface of zirconia tube when aluminum is used as deoxidizer, and this layer affect deoxidization process. The research show that we can improve the speed and the effect of deoxidization if we enlarge the interface area of electrolyte and hot metal, increase the transfer coefficient of oxygen ion, and decrease the extern resistance and wipe off the Al_2O_3 layer inside in time.

Keywords: unpolluted deoxidation short circuited

1 引言

传统的脱氧方法是在炼钢后期向钢水中直接加入脱氧剂进行脱氧,脱氧剂使用的最大问题是脱氧产物很容易对钢水造成污染,形成的非金属夹杂物严重影响钢的质量。现有的真空脱氧技术受到真空度极限的制约,不能很好满足脱氧的要求。当前对钢的清洁度要求越来越高,解决脱氧剂带来的污染问题更显得十分迫切。目前,利用氧化锆固体电解质的电化学脱氧得到广泛关注。

电化学脱氧有两种方法:一种是氧泵法^[1~3],它依靠外加电势作为反应的驱动力,将熔体中的氧驱赶到熔体外。它的不足之处是外加电压过高易造成电解质的分解,以及高温下,电解质的电子导电将显著降低电效率。二是原电池法^[4~6],它是依靠电池两端的

氧分压差作为反应的驱动力,将氧从固体电解质管外部迁移到内部。它的缺点是脱氧速率不高。

1997年,周国治和李福荣提出专利^[7]“一种无污染的脱氧体”。该脱氧体是由 ZrO_2 固体电解质外壳和它所包裹的脱氧剂(如金属铝等),以及封填固体电解质外壳底部小孔的高温电子导电材料所构成。与以往提出的短路脱氧装置相比,不需要复杂的仪器设备、很长的外电路连接及特制的电极,操作更为简单,脱氧速度非常迅速。由于脱氧电流无法监测和控制,所以也就难以深入了解整个脱氧过程。

本实验的目的是通过脱氧过程外电路电压的测定,从外电路电压与时间的关系去了解该脱氧过程及其影响因素。

2 脱氧实验装置和实验过程

2.1 短路脱氧

短路脱氧实验装置如图 1a 所示。

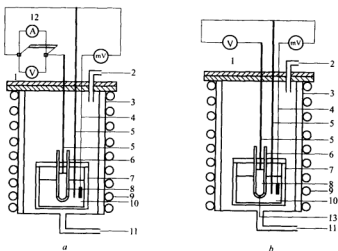


图 1 短路脱氧与脱氧体脱氧实验装置图

1—伏特计;2—氩气出口;3—炉壳;4—定氧探头;5—铂电极;6— ZrO_2 固体电解质;7—坩埚;

8—铝;9—加热装置;10—铜;11—氩气入口;12—安培计;13—高温电子导电材料

a—短路脱氧实验装置;b—脱氧体脱氧实验装置

实验中将铜放入坩埚($OD=49.24mm$; $ID=43.72mm$; $L=78.04mm$)内,随炉加热,上面加一个带有 3 个孔的坩埚盖,并通氩气对铜液进行保护。升温至铜完全熔化,用定氧探头测定铜液中溶解氧含量。并用石英管取铜样,进行化学分析。

在氧化锆管($OD=14.2mm$; $ID=10.2mm$; $L=120.0mm$)内放入脱氧剂铝,再将氧化锆管插入铜液中,将铂电极放入铜液中,另一根铂电极插入氧化锆管内的脱氧剂中,两根铂电极棒分别接在由导线、电流表和电压表构成的回路中,对铜液进行短路脱氧。

先测定初始的外电压,每隔 1min 测定一次电压值,这样就能得到实验过程中与时间相对应的电压值。到脱氧电流降至很低时,且趋于恒定时,再次用定氧测头测定铜液中的氧含量,同时取样做化学分析。

2.2 脱氧体脱氧

脱氧体脱氧实验装置如图 1b 所示。

脱氧体外壳是个一端封闭(底部带有小孔)的 ZrO_2 固体电解质管($OD=10mm$; $ID=7mm$; $L=80mm$),内部填入脱氧剂铝,底部的小孔用高温电子导电材料封填。

升温至 1423K,此时铜完全熔化,测定初始氧含量后,把 ZrO_2 固体电解质管放入铜液。两根钼电极,一根放入铜液中,另一根插入到 ZrO_2 管内有脱氧剂中,外电路串接毫伏记录仪,这样就可以记录下即时的外电路电压,反应完毕后,再次测定铜液中的氧含量。

3 实验结果和理论分析

实验中测定的一些参数如表 1 所示。

表 1 实验中测定的一些参数

实 验	温度/K	铜液质量/g	脱氧剂铝质量/g	初始氧含量(质量分数)/%	最终氧含量(质量分数)/%
A	1423	197.0	10.0	0.31641	0.04669
B	1423	314.8	12.3	0.16113	0.03190
C	1423	300.0	5.0	0.29001	0.00500
D	1423	200.0	5.8	0.22834	0.01822

图 2 和图 3 分别为固体电解质电池短路脱氧和固体电解质脱氧体脱氧过程,脱氧电池外电路电压随时间变化的曲线。从图 2 和图 3 比较可以看出,两种脱氧方法的电压变化规律十分相似,说明它们的脱氧机理基本上是一样的。

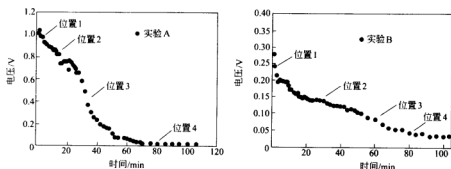


图 2 短路脱氧过程中外电路电压随时间变化关系

脱氧体脱氧过程包括如下几个步骤:

- (1) 金属中的氧原子从金属内部向金属/固体电解质界面扩散;

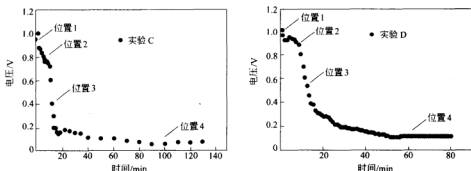


图 3 脱氧体脱氧过程开路电势与时间的变化关系
时间/min; 电压/V; 实验 A~D; 位置 1~4

(2) 在金属/固体电解质界面上的氧原子获得电子后变为氧离子;

(3) 金属/固体电解质界面产生的氧离子向氧位较低的固体电解质/脱氧剂界面迁移;

(4) 在固体电解质/脱氧剂界面上, 氧离子与脱氧剂发生反应而将电子留在固体电解质/金属脱氧剂界面上;

(5) 电解质/脱氧剂界面产生的电子通过高温电子导电材料传递到金属液/固体电解质界面, 与其积累的正电荷中和。

高温下进行的上述反应过程中, 步骤(2)、(4)、(5)反应进行迅速, 不会成为反应过程的限制性环节, 而步骤(1)、(3)氧原子及氧离子的扩散与迁移容易成为控速环节。

根据短路脱氧理论(图 4), 固体电解质中氧离子迁移形成的电流 I_{ion} , 随时间变化的关系可按下式计算^[8~10]:

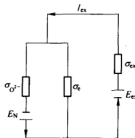


图 4 短路脱氧等效电路图

$$\frac{dI_{\text{ion}}}{dt} = \frac{\frac{-10^6 I_{\text{ion}} M_{\text{O}}}{2FM_{\text{melt}}}}{\frac{2C_r FR_{\text{total}}}{RT} \exp\left(\frac{2FI_{\text{ion}}R_{\text{total}}}{RT}\right) + \frac{10^6 M_{\text{O}}}{2\alpha AF\rho_{\text{melt}}} + \frac{dC_r}{dI_{\text{ion}}} \exp\left(\frac{2FI_{\text{ion}}R_{\text{total}}}{RT}\right)} \quad (1)$$

其中:

$$R_{\text{total}} = \frac{d}{\sigma_{\text{ion}} A} + \frac{R_e R_{\text{ex}}}{R_e + R_{\text{ex}}}$$

式中 I_{ion} ——通过固体电解质的氧离子所形成的电流, A;

t ——反应时间, s;

M_{O} ——氧的摩尔质量, $M_{\text{O}} = 16 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$;

C_r ——与脱氧剂平衡时的氧含量, ppm (1ppm = $10^{-4} \%$);

F ——法拉第常数, $F = 96486 \text{ C/mol}$;

M_{melt} ——金属液的质量, kg;

R ——气体常数, $R = 8.314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$;

α ——氧原子在金属液中的传质系数, m/s;

ρ_{melt} ——金属液密度, kg/m^3 ;

A ——固体电解质的表面积, m^2 ;

R_{total} ——脱氧回路的总电阻, Ω ;

R_e ——固体电解质的电子导电电阻, Ω ;

R_{ex} ——外电路电阻, Ω ;

d ——固体电解质的厚度, m ;

σ_{ion} ——固体电解质中氧离子的电导率, s/m 。

在脱氧过程中, 采用的脱氧剂是 Al, 其脱氧能力很强, 在 1423K 时, 其平衡氧分压非常小, 与此氧分压平衡的铜液中氧含量 C_r 约为 $1.414 \times 10^{-11} \%$, $\ln p_{\text{O}_2} = -68.85$, 可认为 $C_r \approx 0$, 且在脱氧过程中保持不变, 故 $dC_r \approx 0$ 。

设外电路电压为 U , 则:

$$U = I_{\text{ion}} \frac{R_e R_{\text{ex}}}{R_e + R_{\text{ex}}} \quad (2)$$

将式(1)左右两边同时乘以 $R_e R_{\text{ex}} / (R_e + R_{\text{ex}})$ 得:

$$\frac{dU}{dt} = -\frac{UM_{\text{O}} \times 10^6}{2FM_{\text{melt}}} \left[\frac{C_r FR_{\text{total}}}{RT} \exp\left(\frac{FI_{\text{ion}} R_{\text{total}}}{RT}\right) + \frac{10^6 M_{\text{O}}}{2\alpha AF \rho_{\text{melt}}} + \frac{dC_r}{dI_{\text{ion}}} \exp\left(\frac{FI_{\text{ion}} R_{\text{total}}}{RT}\right) \right]^{-1} \quad (3)$$

由 $C_r \approx 0$, 上式可以简化为:

$$\frac{dU}{dt} = -\frac{U \alpha A \rho_{\text{melt}}}{M_{\text{melt}}} \quad (4)$$

积分后可得:

$$t = \int_{U_0}^U \left(-\frac{M_{\text{melt}}}{\alpha A \rho_{\text{melt}}} \right) dU \quad (5)$$

脱氧电池电势变化曲线显示, 初始状态的外电路电压值很高, 然后逐渐下降, 最终达到一个恒定的值。研究认为, 曲线大致可以分为四个区。在第 1 区, 是外电势下降最快的区域, 脱氧电池从相对平衡的开路状态瞬间转为短路状态而发生极化, 但主要受氧通过固体电解质外表面扩散层的短程扩散和氧离子在固体电解质中迁移的控制, 极化并不十分严重, 很快便建立起一个准稳态过程而进入第 2 区段。由于此区段的时间很短, 所以这一阶段从金属熔体中脱除的氧量可以忽略不计。在第 2 区段电压变化平缓, 但仍有缓慢下降, 可以认为脱氧过程由短路电池的总电阻(主要是固体电解质的离子传导电阻)控制。在第 3 区中, 脱氧电压呈指数规律下降, 因为随着脱氧过程进行, 氧化锆管外侧附近的氧近于耗尽, 电池发生了明显极化, 电压也急剧下降。由于金属液中的氧离子需要经过长距离迁移才能到达氧化锆管表面, 金属液中溶解氧向氧化锆管表面的长程迁移成为反应的限速环节。在第 4 区, 随着迁移距离加大, 氧化锆管表面的氧含量继续下降, 电压也继续下降, 此时氧化锆管内外的氧位差较小, 电池电动势也很小, 可认为反应已经达到一个新的稳定状态。理论上, 最终氧化锆管内外氧位应该达到同一水平, 外电压应该为零, 事实上, 由于本实验体系的密闭性不是很好, 难免气相中的氧会进入金属液中, 导致脱氧反应不断进行。最终, 建立了一个脱氧和从气相向铜液增氧的稳定的动态平衡, 使外电路电压维持在一个定值上。

4 讨论

由于外电路电压的测定采用了高阻记录仪,可忽略它对脱氧反应的影响。

式(5)中给出了 E_0 与时间的关系,在始末电势值相同的情况下,如果所需时间越短,表明反应速度越快,反之越慢。下面的一些因素会影响到脱氧速度的快慢:

(1) 从式(5)可以看出,反应速度越快表示需要的脱氧时间越短,脱氧速度与脱氧体的表面积 A 和氧在铜液中的传质系数 α 有关,故增大脱氧体的表面积(减小脱氧体的体积而增加脱氧体的数量)可提高脱氧速度。另外延长脱氧体与铜液的接触时间,加强钢液的搅拌,也是提高脱氧效果的一个措施。

(2) 降低 R_{total} ,即提高整个回路的总电导,也可提高反应速度。减薄 ZrO_2 管壁可以增大离子电导,但考虑到对管子强度的要求,这一措施受到一定的限制。当体系以外电路的形式短路时,不可避免地会有一定的接触电阻,以致不可能将外电阻降得很低。在脱氧体的实验中,将这一外电路变成“内电路”,可以大大降低外电阻,从而大大提高了脱氧速率。

(3) 从图 2 和图 3 的 $U-t$ 曲线可以看出,当反应进行到 1h 以后, U 仍在继续下降,这结果表明,脱氧过程是一直在进行的,同时也表明了 ZrO_2 管内壁虽有 Al_2O_3 生成,但并未完全阻塞进一步的脱氧反应。

脱氧实验结束后,与铜液接触段的 ZrO_2 管内壁发现附着一层物质,取 ZrO_2 管的横断面,进行扫描电镜观察,结果如图 5 所示。

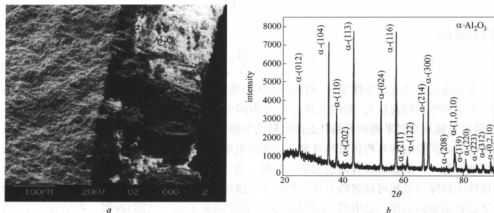


图 5 ZrO_2 管内壁附着物的电镜与 XRD 分析结果

由图 5a 可以清晰地看到有一层物质附着在 ZrO_2 管内壁,厚度大约有 $200\mu\text{m}$ 。为了解这层物质的组成,将其用刀片轻轻刮下,做 XRD 分析。由分析结果可以得知,此附着物的主要成分为 Al_2O_3 ,氧化铝层的结构很厚,但很疏松。由于氧化铝对氧离子传输的阻挡,因此金属液的氧含量不能下降至很低。若实验中能及时将氧化铝层去除,可望使脱氧反应进行得更彻底。

5 结论

用脱氧过程模型合理解释了脱氧体脱氧过程中外电路电压随时间变化的规律。实验证实了采铝脱氧剂时脱氧产物的存在形态。研究表明,增大固体电解质与金属液接触面积,以及氧离子传质系数;降低外电阻,及时去除氧化锆管内壁的 Al_2O_3 产物层,都会使脱氧速度和脱氧效果得到改善。

参 考 文 献

- 1 Oberg, The diffusivity and solubility of oxygen in liquid copper and liquid silver from electrochemical measurements, Metallurgical Transactions B, 1973, 4: 61~67
- 2 Fischer WA, Janke D. Scr. Metall, 1972, (6): 923
- 3 Iwase M, Tanida M, Mclean A, Mori T. Metall, 1981, 12B: 517
- 4 Pal UB, Chou K-C. The United States Patent, 1994, No. 5312525
- 5 Pal UB, Chou K-C, Yuan S, Hasham Z. The United States Patent, 1995, No. 5443699
- 6 Pal UB, Chou K-C, Yuan S, Hasham Z. The United States Patent, 1996, No. 5567286
- 7 周国治, 李福荣. 一种无污染脱氧体. 中国专利, No. 97 1 16954. 3
- 8 Yuan S, Pal UB, Chou K-C. Modeling and scaleup of galvanic of molten metals using solid electrolyte cells, J. of Am. Ceram. Soc., 1996, 79(3): 641
- 9 Hasham Z, Pal UB, Chou K-C, Worrell WL. Deoxidation of molten steel using a short circuited solid electrochemical cell, J. Electrochem. Soc., 1995, 142(2): 469
- 10 Yuan S, Pal UB, Chou K-C. Deoxidation of molten metal by short circuiting Yttria-stabilized zirconia electrolyte cell, J. Electrochem. Soc., 1994, 141(2): 467

质量三角形模型在熔渣局部互熔区黏度预报中的应用*

王丽君¹ 陈双林² 周国治¹

(1 北京科技大学 2 威斯康星大学)

摘 要:利用质量三角形模型计算了 1873K 下 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-SiO}_2$ 体系的等黏度图,预报了同温度下的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MnO}$ 体系的黏度。通过比较理论计算值与实验值,证明这种方法是可行的,说明质量三角形模型可以成功地运用于三元系局部互熔区的黏度计算中,为生产科研提供一些比较可靠的数据。

关键词:模型 局部互熔区 黏度 三元系

CALCULATING THE VISCOSITY OF TERNARY SYSTEM WITH A MISCIBLE GAP BY USING THE MASS TRIANGLE MODEL

Wang Lijun¹ Chen Shuanglin² Chou Kuochih¹

(1 University of Science and Technology Beijing

2 University of Wisconsin, Madison, WI, USA)

Abstract: The mass triangle model focusing on calculating the property of the ternary system with a partial miscible area has been applied to compute the iso-viscosities of $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-SiO}_2$ system at 1873K and predict the viscosity of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MnO}$ system at the same temperature based on experimental data obtained from references. The good agreement between experimental data and theoretical calculation shows that this method is feasible and will play a very useful role for metallurgical slag since most of metallurgical systems are with a partial miscible area.

Keywords: model partial miscible area viscosity ternary system

1 引言

众所周知,不论是冶金生产过程还是在冶金科学研究中都需要有大量可靠的熔体性质数据,目前获得可靠数据的方法有两种:一种是靠实验测定,另一种是在有限的实验数据基础上通过理论模型进行计算得到。虽然实验技术近年来有了突飞猛进的发展,但是要完全通过实验来填补数据空白是不现实的。同时,对于大多数熔体,熔解温度很高,这就给实验带来了更大困难。因此,较为可行的方法就是将实验与理论预报结合在一起,利用可靠的模型来完成这个艰巨的任务。在过去的几十年中,众多的研究者为此付出努力,提出了各种各样的模型来预报熔体的性质,其中得到普遍认可的是几何模型^[1~16]。

几何模型成功地应用于热力学和物理化学性质预报,例如 Kohle 模型、Muggian 模型、Toop 模型、Hiller 模型、Collinet 模型、Chou 模型等,但在处理局部互熔问题上它们都遇到了困难,这主要是因为对于大多数体系,其局部互熔区与二元系边界没有交点(如图 1 所示)。

如果仅仅利用二元体系的性质来计算这个区域内的性质,相当于用外插的方法来计算区域内的性质,这样就会引入偏差甚至是错误。针对以上情况,Chou 小组最近研究的质量三角形模型,是专门为解决这类困难而提出的^[17]。本文想通过几个具体例子叙述质量三角形模型在黏度计算中的应用。

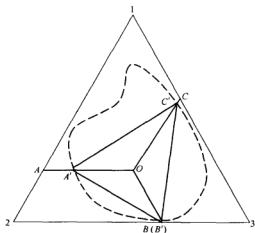


图 1 三元系中局部互熔区的示意图

2 质量三角形模型的建立

如图 1 所示,虚线就是局部互熔区的边界线,“O”点是互熔区内一个未知黏度的成分点。点“A”、“B”、“C”是传统几何模型中 Chou 模型的二元成分选点。而 A', B', C', 则是在质量三角形模型中对应的选点,简单称为质量三角形模型中 Chou 的选点法以区别其他选点法。定义“O”点的黏度等于点“A'”、“B'”、“C'”的黏度的加权求和,即:

$$\eta_O = W_A \eta_{A'} + W_B \eta_{B'} + W_C \eta_{C'} \quad (1)$$

其中, W_A 、 W_B 和 W_C 分别为点“A'”、“B'”、“C'”的权重因子,由式(2)~式(4)确定:

$$W_A = \frac{S_{\triangle OB'C'}}{S_{\triangle A'B'C'}} \quad (2)$$

$$W_B = \frac{S_{\triangle OA'C'}}{S_{\triangle A'B'C'}} \quad (3)$$

$$W_C = \frac{S_{\triangle OA'B'}}{S_{\triangle A'B'C'}} \quad (4)$$

式中的 $S_{\triangle OB'C'}$, $S_{\triangle OA'C'}$, $S_{\triangle OA'B'}$ 和 $S_{\triangle A'B'C'}$ 分别表示三角形“OB'C'”, “OA'C'”, “OA'B'”和“A'B'C'”的面积。

A、B、C 三点是根据 Chou 模型^[10]的选点方法确定的,即这三个点与 O 点在组成上有如下关系:

$$x_1^O = x_1^{A'} \quad (5)$$

$$x_2^O = x_2^{B'} \quad (6)$$

$$x_3^O = x_3^{C'} \quad (7)$$

通过坐标转换,三角形的面积和相应三个顶点的组成可以建立行列式关系,例如:

$$S_{\triangle A'B'C'} = \frac{\sqrt{3}}{4} \begin{vmatrix} x_1^{A'} & x_1^{B'} & x_1^{C'} \\ x_2^{A'} & x_2^{B'} & x_2^{C'} \\ x_3^{A'} & x_3^{B'} & x_3^{C'} \end{vmatrix} \quad (8)$$

这样,权重的计算可以简单地表示为行列式的比值,利于实现计算程序化。

3 质量三角形模型在三元系黏度计算中的应用

3.1 $\text{RE}_x\text{O}_y\text{-CaF}_2\text{-SiO}_2$ 三元系黏度的计算

现将质量三角形模型应用于 $\text{RE}_x\text{O}_y\text{-CaF}_2\text{-SiO}_2$ 的黏度计算中。计算中所提取的原始边界数据和用于比较的实验值均采用 Mal'kov^[16] (1986 年)提供的有关数据,计算结果如图 2 所示。虚线是计算时选取的局部互熔区边界,实线是由质量三角形模型计算出的等黏度线,点是文献[18]给出的参考值。从图中可以看出,质量三角形模型计算的结果与文献参考值吻合很好,尤其是在低黏度区域,等黏度线能够描述该体系在 1873K 时的变化趋势。这个结果基本上验证了模型在黏度预报上的可靠性。

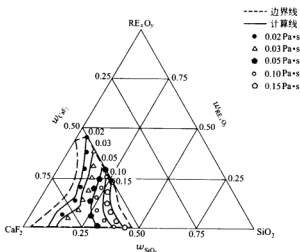
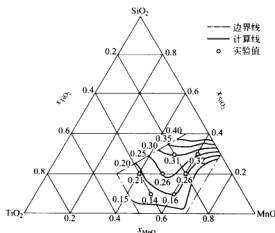


图 2 1873K 下 $\text{RE}_x\text{O}_y\text{-CaF}_2\text{-SiO}_2$ 体系的等黏度图($\text{Pa} \cdot \text{s}$)
($\text{RE}_x\text{O}_y = \text{Ce}_2\text{O}_3 50\% + \text{La}_2\text{O}_3 20\% + \text{Nd}_2\text{O}_3 9\% + \text{Pr}_2\text{O}_3 16.5\%$)

3.2 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MnO}$ 体系黏度的计算

现将质量三角形模型应用于的黏度预报中。原始数据来源于 S. Yagi 等人于 1980 年发表的黏度数据^[19]。现单纯依靠有限的实验数据确定了 1873K 下 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MnO}$ 体系的“局部互熔边界”,即图 3 中的点划线,利用质量三角形模型预报边界线以内的等黏度线,计算结果如图 3 所示。

图3 1873K下 SiO_2 - TiO_2 - MnO 体系的等黏度图

为了进一步确定质量三角形模型预报黏度的准确性,对 SiO_2 - TiO_2 - MnO 边界线以内的几个具体实验点做了计算分析比较,如表1所示。从结果来看,质量三角形模型计算出的黏度值与实验值比较接近。

表1 实验值和计算值的比较

组成(摩尔浓度)			实验值/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$	计算值/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$
SiO_2	TiO_2	MnO		
0.1	0.4	0.5	0.14	0.179
0.1	0.3	0.6	0.16	0.203
0.2	0.4	0.4	0.21	0.195
0.2	0.3	0.5	0.26	0.253
0.2	0.2	0.6	0.26	0.207
0.3	0.1	0.6	0.32	0.257
0.3	0.2	0.5	0.31	0.304

4 讨论与结论

在局部互熔区的黏度预报方法中,质量三角形模型表现出了良好的特性。首先,当未知点接近某个顶点时,比如A点, $\triangle OBC$ 面积逐渐增大,从理论上来看,当O点越靠近A点,两者的性质应越相近,也就是A点性质占的权重应该越大,表现在这个模型中就是三角形面积的增加,这一点符合常理。其次,这个模型应用的局部互熔区边界不必完全是相图中的局部边界,可以利用已有的实验数据任意圈定计算边界,只要确保区域内在某一温度时是均一的液相即可,这样就增加了模型使用的灵活性。最后,质量三角形模型的适用范围远不止黏度计算,它可以普遍地应用于其他熔体性质的计算,例如表面张力、电导率、密度等。有关内容将另文报道。

综上所述,在三元局部互熔体系的黏度计算中,质量三角形模型不失为现有的较为可靠的一种方法,对于其他性质的应用,还有待研究。

参 考 文 献

- 1 Hillert M. Calphad, 1980, 14; 1
- 2 Ansara. International Metals Reviews, 1979, 1; 20
- 3 Chou KC, Chang YA. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1989, 93; 741
- 4 Chou KC, Wei SK. Metall. Mater. Trans. B, 1997, 28B; 439
- 5 Kohler F. Monatsh. Chem., 1960, 91; 738
- 6 Muggianu YM, Gambino M, Bros JP. J. Chem. Phys., 1965, 72; 83
- 7 Jacobs KT, Fitzner K. Thermochemica Acta, 1977, 18; 197
- 8 Toop GW. Trans. AIME, 1965, 233; 850
- 9 Lück R, Gerling U, Predel B. Z. Metallkde., 1986, 77; 442
- 10 Chou KC. Calphad, 1987, 11; 293
- 11 Li RQ. [MS. Thesis]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 1988
- 12 Chen SL, Chou KC. Rare Metals, 1989, 18; 22
- 13 Chou KC, Li RQ. Rare Metals, 1989, 18; 12
- 14 Chen SL, Chou KC. Calphad, 1989, 13; 79
- 15 Chen SL, Cui JQ, Chen TK, Chou KC. Calphad, 1989, 13; 225
- 16 Chou Kuo Chih. Calphad, 1995, 19; 315
- 17 Chou Kuo Chih, Zhong Xianmei, Xu Kuangdi. Metall. Mater. Trans. B, 2004, 35B; 715~720
- 18 Mal'kov NV, Roshchin VE, Gainullin AA. Izv. VUZ. Chernaya Metallurgia, 1986, 14 (1); 31
- 19 Yagi S, Mizoguchi K, Suginozawa Y. Kyushu Kogyo Daigaku Kenkyu, Kokoku, Kogaku, 1980, 40; 33

扫描速度与矿物粒度对 XRD 法定量铁酸钙含量的影响

张凌文 郭兴敏 周国治

(北京科技大学)

摘 要:铁酸钙是高碱度烧结矿中的主要黏结相,它的生成量对烧结矿的性能有着重要的影响,因此对铁酸钙含量进行定量分析是必要的。本文作为 X 射线衍射定量矿物方法的基础研究,测定了扫描速度和矿物粒度对 X 射线衍射强度和晶面间距 d 值的影响。实验结果表明,随着扫描速度的加快,衍射峰出现滞后现象,而衍射峰峰下面积变化不大;随着试样粒度减小,衍射峰峰下面积增大,曲线形状变化减小。在本实验范围内,选择 $0.5^\circ/\text{min}$ 的扫描速度和 $38.5\sim 30\mu\text{m}$ 粒度范围较为适宜。

关键词:铁酸钙 烧结矿 X 射线衍射

EFFECTS OF SCAN SPEED AND GRANULARITY ON QUANTITATIVE ANALYSIS OF CALCIUM FERRITE BY XRD METHOD

Zhang Lingwen Guo Xingmin Zhou Guozhi

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Calcium ferrite (CF) is the mostly bonding phase in the high basic sinter. The formation of CF play a very important role for sinter quality, therefore it is necessary to make quantitative analysis about the content of CF in the sinter. In this paper, the effects of different scan speed and granularity on lattice spacing (d) and diffraction intensity was determined for quantitative analysis of XRD (X-ray diffraction) method. The experiment result indicates that diffraction patterns appear lately with the increase of scan speed, and the area under the peak of diffraction pattern does not changed much. With the increase of CF granularity, the area under the peak of diffraction pattern increases, and the change of the pattern shape decreases. For this experiment, the scan speed of $0.5^\circ/\text{min}$ and the granularity of $38.5\sim 30\mu\text{m}$ are appropriate.

Keywords: CF sinter XRD

1 引言

随着高炉冶炼技术的迅速发展,人们对降低铁矿石烧结能耗和提高烧结矿质量要求逐年提高,同时保护生态环境的课题也日益提上议事日程。在世界上各钢铁公司的生产逐渐萎缩,我国的钢铁生产能力逐年得到提升的情况下,国内的各个烧结厂也均致力于现有设备的改造挖潜^[1],以及工序的节能降耗,新工艺、新技术的研究以及成本低、质量高的烧结矿的

生产^[2],这些均促进了烧结技术的大发展。另一方面,随着进口矿的逐渐增加,铁酸钙系为黏结相的烧结逐渐取代了硅酸盐系为黏结相的烧结^[3],铁酸钙是一种含钙铁酸盐^[4]固溶少量 SiO_2 和 Al_2O_3 形成的黏结相,特别是在高碱度烧结矿中最为明显。炼铁实践表明,高碱度烧结矿在强度和还原性等性能上都比自然碱度烧结矿好,加入高炉能降低焦比和顺行,而且烧结造块温度又低,可以达到提高产量和节约能源的目的。利用 X 射线衍射法^[5,6]对烧结矿中铁酸钙进行定量分析,可以解决利用矿相显微分析方法上存在的速度慢、波动大和准确性差等缺点。本文主要探讨扫描速度和矿物粒度对 X 射线衍射强度和晶面间距 d 值的影响,确定 X 射线衍射方法的适宜条件。

2 实验条件与方法

实验采用摩尔比 1:1 分析纯的 CaO 和 Fe_2O_3 试剂,配比好放入玛瑙研钵中进行研磨、充分混匀,研磨时间约为 2h。将混合好的试样倒入模具中,用油压千斤顶压成直径 15mm,高 10mm 的圆饼,压力约为 25MPa。实验温度为 1200℃,用 5℃/min 的速度将铁锅铝丝炉升到 1200℃ 以后,将压好的试样放入刚玉坩埚中,1200℃ 下焙烧 5h。取出试样,冷却后破碎,再次放入玛瑙研钵中研磨、压块,放入炉中继续焙烧 10h。经 XRD 法分析确认生成铁酸一钙,破碎成不同的粒级。然后,采用相同的粒级、不同的扫描速度和采用相同的扫描速度、不同的粒级进行 X 射线衍射实验。实验采用铜靶,波长为 0.15406nm,根据布拉格方程:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

把衍射角度转换成晶面间距 d 值进行处理。最后,通过强衍射峰的衍射强度及衍射峰对应的晶面间距对比,根据 X 射线衍射定量分析中涉及到衍射强度和 d 值,本实验选择衍射峰峰下面积较大与标准 PDF 卡片中 d 值相差较小的作为目标值,求出 X 射线衍射定量的适宜条件。

3 实验结果及分析

焙烧后试样的 X 射线衍射结果,如图 1 所示。与标准 PDF 卡片比较,两者是一致的,说明已经生成铁酸一钙。

试样不同扫描速度的 XRD 曲线比较,如图 2 所示。其中, B 为标准 PDF 曲线。可以看到,随着扫描速度的加快,衍射峰出现滞后现象。与标准 PDF 卡片比较结果,如表 1 所示。发现衍射峰峰下面积变化不大,但是衍射峰对应的 d 值随着扫描速度减慢逐渐接近标准

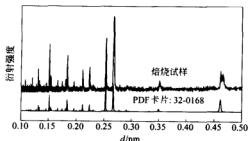


图1 焙烧试样的 X 射线衍射曲线与标准 PDF 曲线比较

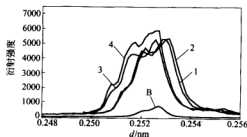


图2 不同扫描速度的 X 射线衍射曲线
扫描速度:1—0.5°/min;2—1.0°/min;
3—2.0°/min;4—4.0°/min;B—标准 PDF 卡片

PDF 卡片。当扫描速度为 $0.5^{\circ}/\text{min}$ 时,与 PDF 卡片中 d 值的相对误差仅有 0.04% 。因此,选择扫描速度为 $0.5^{\circ}/\text{min}$ 较为适宜。

表 1 不同扫描速度的 X 射线衍射实验结果比较

试样号	1	2	3	4	B
扫描速度/ $(^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$	0.5	1	2	8	标准 PDF
衍射峰下面积	116	120	114	131	8.3
d 值/nm	0.25257	0.25263	0.25214	0.25211	0.25247
d 值相对误差/ $\%$	0.04	0.06	0.13	0.14	0

同一扫描速度、不同粒级的 XRD 曲线比较,如图 3 和图 4 所示。可以看出,随着试样粒度减小,衍射峰下面积增大,曲线形状变化减小。从表 2 可以看出, No. 9 和 No. 13 试样的衍射峰下面积较大,主要原因是它们中存在较小粒级,尽管这两个试样获得的衍射峰下面积较大,但两者的粒级范围较宽、波动大。实验结果表明,衍射峰下面积即衍射强度与试样粒级有关,而衍射强度又是计算矿物含量的主要变量^[6],衍射强度波动大会导致误差增大。因此,比较来看,试样 No. 12 即粒度在 $38.5 \sim 30\mu\text{m}$ 范围,更有助于提高测量精度,这时 d 值相对误差仅有 0.18% 。

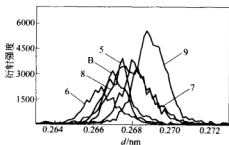


图 3 不同粒度的 X 射线衍射曲线(1)

粒级: 5— $90 \sim 76\mu\text{m}$; 6— $76 \sim 61\mu\text{m}$;
7— $61 \sim 55\mu\text{m}$; 8— $55 \sim 50\mu\text{m}$; 9— $<50\mu\text{m}$; B—PDF 卡片

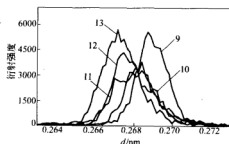


图 4 不同粒度 X 射线衍射曲线(2)

粒级: 9— $<50\mu\text{m}$; 10— $50 \sim 40\mu\text{m}$; 11— $40 \sim 38.5\mu\text{m}$; 12— $38.5 \sim 30\mu\text{m}$; 13— $<30\mu\text{m}$

表 2 不同粒度试样的 X 射线衍射实验比较

试样号	5	6	7	8	9	10	11	12	13	B
粒度范围/ μm	$90 \sim 76$	$76 \sim 61$	$61 \sim 55$	$55 \sim 50$	<50	$50 \sim 40$	$40 \sim 38.5$	$38.5 \sim 30$	<30	
衍射峰下面积	62	47	72	88	112	79	91	105	130	49
d 值/nm	0.26719	0.26629	0.26822	0.26785	0.26892	0.26825	0.26801	0.26758	0.26736	0.26711
d 值相对误差/ $\%$	0.03	0.3	0.4	0.28	0.68	0.43	0.34	0.18	0.09	0

4 结论

通过进行扫描速度和矿物粒度对 X 射线衍射强度、晶面间距 d 值的影响实验,发现随着扫描速度的加快,衍射峰出现滞后现象,而衍射峰峰下面积变化不大,但是衍射峰对应的

d 值随着扫描速度减慢逐渐接近标准 PDF 卡片中的 d 值。随着试样粒度减小,衍射峰峰下面积增大,曲线形状变化减小,有助于提高测量精度和测量稳定性。因此,在本实验范围内,选择 $0.5^{\circ}/\text{min}$ 的扫描速度和 $38.5\sim 30\mu\text{m}$ 粒度范围更为适宜。

参 考 文 献

- 1 杨国霞. 提高烧结矿产量的生产实践. 山西冶金, 2001, 4: 11
- 2 贾彦忠, 王书瑞, 李士琦, 等. 烧结矿优化配料技术及应用. 钢铁, 1995, 12: 1
- 3 [澳]道森 PR. 世界铁矿石烧结法发展现状. 烧结球团, 1994, 3: 33
- 4 郭兴敏. 烧结过程铁酸钙生成及其矿物学. 北京: 冶金工业出版社, 1999
- 5 杨于兴. X 射线衍射分析. 上海: 上海交通大学出版社, 1989
- 6 周健, 王和锦. X 射线衍射峰五基本要素的物理学意义与应用. 矿物学报, 2002, 2(122): 95

若干耐火材料体积密度和气孔率的实验研究

李小华¹ 曹永国^{1,2} 吴胜利¹

(1 北京科技大学 2 瑞尔非金属材料有限公司)

摘 要:体积密度和气孔率是评价耐火材料结构性能的主要指标,因此研究耐火材料的体积密度和气孔率是必要的、有实际意义的。本文以若干种耐火材料为研究对象,主要研究了金属和氧化物的加入对其体积密度和气孔率的影响。结果表明:在耐火材料中加入适量的金属或氧化物都有利于提高耐火材料的体积密度和降低其气孔率。

关键词:耐火材料 体积密度 气孔率

THE EXPERIMENTAL STUDY OF THE BULK DENSITY AND POROSITY RATE FOR MANY REFRACTORY MATERIALS

Li Xiaohua¹ Cao Yongguo^{1,2} Wu Shengli¹

(1 University of Science and Technology Beijing

2 Real Nonmetallic Materials Co., Ltd.)

Abstract: The bulk density and porosity rate are the main indexes for measuring the structure performance of refractory materials. So it is necessary and significant to study the bulk density and porosity rate of refractory materials. Taking some kinds of refractory materials as research object, this paper studied the influence on their bulk density and porosity rate by putting in metal and oxide. The results show that it is good for improving the bulk density and porosity rate of the refractory materials if we put proper proportion of metal or oxide into the raw materials.

Keywords: refractory materials bulk density porosity rate

1 引言

随着冶金工业及其他高温工业的发展,对耐火材料的要求也越来越高,耐火材料工业将面临更大机遇和挑战,必须大力发展以满足高温工业的更高要求。体积密度和气孔率是耐火材料质量标准中的基本指标之一,在相同的主原料构成条件下,体积密度高、气孔率小的制品,其强度、抗渣侵蚀性和高温荷重软化温度等一系列性能都较好,它们的大小几乎影响耐火材料的所有性能,因此研究如何提高耐火材料的体积密度和降低其气孔率是非常必要的。前人对耐火材料的体积密度和气孔率的研究主要集中在粒度分布上,对添加物的研究不是很多,本文主要分析金属硅和金属铝细粉以及氧化物三氧化二铬和三氧化二铝的加入对耐火材料的体积密度和气孔率的影响。

2 实验方法

气孔率是耐火制品所含气孔体积与制品总体积的百分比。气孔可分为三类:一侧封

闭另一侧和外界相通的称为开口气孔,封闭在试样中不与外界相通的称为闭口气孔,贯通试样几面的称为贯通气孔。气孔率可分为总气孔率即真气孔率、开口气孔率即显气孔率和闭口气孔率,在一般情况下,将贯通气孔并入开口气孔,闭口气孔较少且难以直接进行测定。因此,气孔率一般都用显气孔率表示。显气孔率是指试样中的开口气孔总体积占试样总体积的百分比。根据中国标准(GB/T 2997—1982)规定^[1],测量显气孔率只要测得试样的饱和干重和饱和水(油)重即可(本实验是测的饱和煤油重);体积密度是指试样烘干后的质量与其总体积之比值,即多孔体的质量与其总体积之比值,用 kg/m^3 或 g/cm^3 表示^[2]。

根据中国标准(GB/T 2997—1982)和国际标准(ISO 5017)的规定,体积密度和气孔率的计算式如下:

$$P_{(\%) } = \frac{G_3 - G_1}{G_3 - G_2} \times 100\% \quad (1)$$

$$D_{\text{体}} = \frac{G_1 \times 0.8}{G_3 - G_2} \quad (2)$$

式中 $P_{(\%)}$ ——气孔率, %;

$D_{\text{体}}$ ——体积密度, g/cm^3 ;

G_1 ——试样的干重, g;

G_2 ——试样在煤油中的质量, g;

G_3 ——试样饱和重, g。

根据以上分析,要得到试样的体积密度和气孔率最主要的是要测量三个质量,因此只要想办法测得需要的质量即可求出体积密度和气孔率。

本实验所用实验设备包括电子天平、分析天平和真空干燥器。由于我们要测得试样在煤油中的重量,因此分析天平要经过改装。具体改装步骤如下:将天平一端的托盘浸入煤油中,由于煤油浮力的存在天平将不平衡,再在浸入煤油的一端加上一个固定的砝码 100g,在另一端加砝码调节天平平衡,记下此时的砝码重量 G ,然后开始做实验,改装后的分析天平如图 1 所示。具体实验方法为:先将烧成的试样(标准 $40\text{mm} \times 40\text{mm} \times 160\text{mm}$)切割部分(约为全试样的三分之一),再将切割后的试样放入烘干炉中 110°C 烘干 2h,待烘干后取出试样开始做体积密度和气孔率实验。首先用电子天平测量试样的干重 G_1 ,即烘干后的试样重;将测量完干重的试样放入煤油中抽真空,抽完真空后放置一段时间使其充分稳定,然后用改装后的

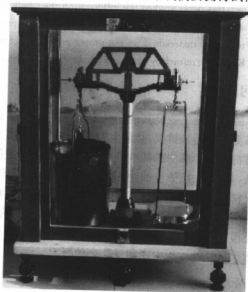


图 1 改装后的分析天平

分析天平测量试样在煤油中重 G_2 (此时的 G_2 是天平没有没入煤油的一端的砝码重量减去 G 所得值); 测量完后将试样取出, 擦干试样表面的煤油后放在电子天平上测量其饱和重 G_3 ; 然后利用以上所测数据套用式 1 和式 2 即可求得体积密度和气孔率。

本实验选用的主原料如表 1 所示, 重量百分比为 89% 左右; 辅助料为 11% 左右的预混料如表 2 所示。耐火材料试样为振动成形后在 1200℃ 下高温焙烧而成。

表 1 实验用主原料的粒度及配比 (%)

棕 刚 玉				黏 土	其他添加物
5~10mm	3~5mm	1~3mm	0~1mm		
22	20	20	17	5	5

表 2 实验用预混料的配比 (%)

试 样 号	Cr_2O_3	Si	Al	Al_2O_3
A	6	1.6	0.4	4
B	4	0.8	0.8	6
C	6	0.8	0.8	6
D	6	0.8	0.4	6
E	4	1.6	0.8	4
F	6	1.6	0.8	4
G	4	0.8	0.4	6
H	5	1.2	0.6	5
I	5	1.2	0.4	5

3 实验结果

9 种耐火材料的体积密度和气孔率的测定结果如图 2 和图 3 所示。

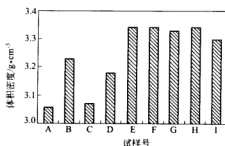


图 2 9 种试样的体积密度比较

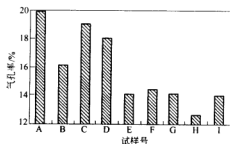


图 3 9 种试样的气孔率比较

由实验结果可以看出, 不同耐火材料试样的体积密度和气孔率各不相同。其中, A 号、B 号、C 号以及 D 号试样的体积密度和气孔率明显劣于其他的试样。其排列顺序为:

体积密度: $E = F = H > G > I > B > D > C > A$;

气孔率: $A > C > D > B > F > G > E > I > H$ 。

4 实验结果分析

在本实验中,加入耐火材料中的金属或氧化物的粒度都在 $0.074\text{mm}(-200\text{目})$ 水平,因此金属和氧化物的粒度对试样的影响基本相似;另外由于所用试样原料的粒度也都是相同的,所以粒度分布在本实验条件下对试样的体积密度和气孔率的影响是基本一致的。为此,本文主要从金属和氧化物物料的加入两个方面来分析它们对耐火材料的体积密度和气孔率的影响。

4.1 金属物料的加入

这里的金属主要是指金属硅和铝。体积密度和气孔率随金属硅、铝含量变化的特征如图 4 和图 5 所示。关于不加入金属硅、铝的耐火材料的体积密度和气孔率,前人已经做了很多研究,研究指出一般不加入金属硅、铝时耐火材料的体积密度在 3.0g/cm^3 以下,气孔率在 19% 以上,而由图 4 和图 5 可以看出当硅加入量在 $0.8\%\sim 1.6\%$ 之间、铝加入量在 $0.4\%\sim 0.8\%$ 时,耐火材料的体积密度在 3.2g/cm^3 左右或以上水平,气孔率在 17% 左右或以下水平,明显优于不加入硅、铝时的性能,这是因为金属在应力的作用下会发生滑移,具有塑性,当金属加入到无机材料的颗粒后其成形便具有“塑性成形”的特征,在相同的成形压力下塑性成形的砖坯组织结构将更加致密,具有更高的密度。在烧成过程中,金属将起到助烧剂的作用,将颗粒拉紧,材料更致密,烧成制品的气孔率下降,体积密度上升^[3]。因此,加入金属硅、铝对提高耐火材料的体积密度和降低气孔率是有好处的;然而同时由图 4 和图 5 也可以看出,当硅的含量增加到 1.6% 、铝的含量增加到 0.8% 时,体积密度明显降低,气孔率也大幅度升高,试样的性能降低,这是因为低熔点化合物的形成,导致材料里的孔隙的重新分布,对气孔率有很明显的影响。因此,控制适宜的金属加入量是关键,只有适量的加入,才能达到提高耐火材料性能的目的。

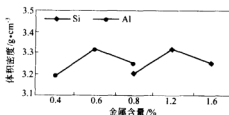


图 4 体积密度随金属物料加入量变化的特征

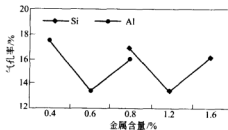


图 5 气孔率随金属物料加入量变化的特征

4.2 氧化物物料的加入

这里的氧化物主要指氧化物 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 。体积密度和气孔率随 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 含量变化的特征如图 6 和图 7 所示。由图可以看出随着 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 的加入量由 4% 升高到 5% ,耐火材料的体积密度提高,气孔率降低,这是因为刚玉是 α -氧化铝的结晶矿物,硬度仅次于金刚石,结构致密,化学性质稳定,增加 Al_2O_3 的含量可以提高耐火制品的强度,而加

入的 Cr_2O_3 与 Al_2O_3 形成连续固溶体,促进晶界间的扩散反应,构成紧密的晶间结合,提高了耐火制品的体积密度,从而降低了气孔率,当 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 加入从 5% 增大到 6% 时,试样的体积密度大幅度的降低,气孔率也大幅度升高,这是因为过多的氧化物的加入改变了机体的粒度构成,破坏原来适宜的粒度分布,导致试样的性能降低,因此必须严格控制氧化物的加入,不能过多,只有适量的加入,才能达到提高耐火制品结构性能的目的。

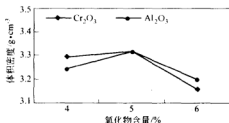


图 6 体积密度随氧化物含量变化的特征

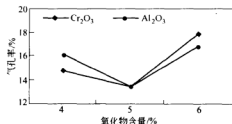


图 7 气孔率随氧化物含量变化的特征

5 结论

通过上述分析可得到以下结论:

(1) 不同种类的耐火材料的体积密度和气孔率是不同的,主要是由内部结构构成的不同引起的,在固定了粒度分布的条件下耐火材料中添加物的加入对其有重要影响。

(2) 一般在耐火材料中加入适量的金属硅、铝和氧化物 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 有利于提高耐火材料的体积密度和降低气孔率,但加入过多反而会降低其体积密度和提高其气孔率。一般应控制在只够充填在关键的间隙的数量。

(3) 在本实验条件下,硅加入量在 1.2%、铝加入量在 0.6%、 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 的加入量分别在 5% 时,耐火材料的体积密度相对最高,气孔率相对最小。

参 考 文 献

- 1 许晓海,冯改山.耐火材料技术手册.北京:冶金工业出版社,2000
- 2 韩行禄.不定形耐火材料.北京:冶金工业出版社,2003
- 3 洪彦若,孙加林,等.非氧化物复合耐火材料.北京:冶金工业出版社,2003
- 4 尹汝珊,冯改山,张海川,罗晓春,徐国英,李荔寅.北京:冶金工业出版社,1994

RESEARCH ON THE INFLUENCE OF BOF SLAG ON PC COMBUSTION EFFICIENCY IN BLOWPIPE MODEL

Zong Yanbing Zhang Jun Cang Daqiang Jin Yi Qin Hongxia

(University of Science and Technology Beijing)

Lena Sundvist Wikstrom

(SSAB, Sweden) (MEFOS, Sweden)

Abstract: Combustion experiment of PC injected with BOF slag is carried out in blowpipe model. The influence of blast condition on the combustion efficiency of the PC, such as temperature, PCR, the amount of the BOF slag and the particle size of the BOF slag have been experimentally studied. The results show how every factor influences the PC combustion efficiency.

Keywords: pulverized coal BOF slag combustion efficiency

1 Introduction

There is a lot of BOF slag discharged during steel-making, whose weight is approximately 20% of the steel yield. In China about 20 million ton BOF slag is discharged every year^[1]. Extending the dreg field not only takes up the valuable cultivated land but also polluted the environment, so the best method is to develop the comprehensive utilization of the slag and turn the waste in-to wealth. Slag comprehensive utilization, which has protected our environment, not only can reduce the steel-making cost but bring directly the economic benefits^[2]. Through the comprehensive utilization, more and more countries realize that the slag is no longer simply the byproducts, but valuable resources.

Through carrying on a test on 8m³ blast furnace, MEFOS experts found that it could improve the formation of BF slag, lower its viscosity and reuse CaO and FeO existing in BOF slag that BOF slag was injected into BF with pulverized coal. As is known, the PC combustion efficiency is so important for the PC injection, which decides the injection effect directly. It has not been researched that how the BOF slag influences the PC combustion efficiency when BOF slag is injected into BF with PC. In this paper the influence of BOF slag on PC combustion efficiency in blowpipe model is studied which can offer the references for multi-material injection.

2 Test Schedule and Test Instruments

All the materials used in the test such as coal and BOF slag are from SSAB Sweden who is

the partner of our cooperation. Before the test the properties of the coal are measured. From the analysis of chemical composition of BOF slag it can be found that the content of Fe in BOF slag is more than 15% in weight and the content of CaO is not low (38, 18%). If these compositions are reused in iron-making, a lot amount of resources will be gotten, and the waste will turn into wealth.

Figure 1 shows the test system. What's more, the following instruments such as muffle furnace, balance, crucible vessels etc. are used in the test. The influencing factors^[3,4] on the PC combustion efficiency and its levels are shown in Table 1. In order to minimize the test times the cross-design is adopted before test. This method can minimize the amount of test and ensure the results accurate at the same time. In addition, the results can show the influence degree of each factor clearly and help search optimal condition for the multi-injection. All the factors which affect the test result have been tested according to the cross-designed table shown as Table 2.

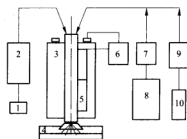


Figure 1 Schematic diagram of the test system

- 1—PC tank; 2—PC rate controller; 3—Furnace;
4—Dust collection water tank; 5—Thermocouple;
6—Furnace temp. controller; 7—Air flow meter;
8—Air compressor; 9—O₂ flow meter;
10—O₂ tank

Table 1 Factor-level in blowpipe model

Factors \ Levels		1	2	3
A	Temperature/°C	900	1050	1200
B	Oxygen enrichment/%	0	4	8
C	PCR/kg · t ⁻¹	100	150	200
D	Amount of BOF slag/kg · t ⁻¹	0	15	30
E	Particle size of BOF slag/mesh(mm)	150(0, 104)	200(0, 074)	250(0, 058)
F	Particle size of PC/mesh(mm)	200 (0, 074)		

Table 2 Test Schedule and results

No.	A	B	C	D	E	F
	Air temp. /°C	O ₂ enrichment /%	PCR/g	BOF slag/g	Particle size of BOF/mesh(mm)	Combustion efficiency /%
1	900	0	100	0	150(0, 104)	52, 8
2	900	4	150	15	200(0, 074)	36, 7
3	900	8	200	30	250(0, 058)	41, 1
4	1050	0	100	15	200(0, 074)	40, 7
5	1050	4	150	30	250(0, 058)	52, 6

Continued from Table 2

No.	A	B	C	D	E	F
	Air temp. /°C	O ₂ enrichment /%	PCR/g	BOF slag/g	Particle size of BOF/mesh(mm)	Combustion efficiency /%
6	1050	8	200	0	150(0, 104)	51.5
7	1200	0	150	0	250(0, 058)	52.6
8	1200	4	200	15	150(0, 104)	46.3
9	1200	8	100	30	200(0, 074)	51.0
10	900	0	200	30	200(0, 074)	36.6
11	900	4	100	0	250(0, 058)	50.6
12	900	8	150	15	150(0, 104)	48.4
13	1050	0	150	30	150(0, 104)	40.1
14	1050	4	200	0	200(0, 074)	43.9
15	1050	8	100	15	250(0, 058)	60.2
16	1200	0	200	15	250(0, 058)	52.2
17	1200	4	100	30	150(0, 104)	51.6
18	1200	8	150	0	200(0, 074)	51.1

3 Results Analysis

In order to get more information about the test, the data in Table 2 can be dealt with according to the cross-design, the analysis results can show the different influence degree of different factors on coal combustion efficiency. The calculation results are listed in Table 3.

R in Table 3 is an important parameter which can explain which factor influences the combustion efficiency to a great extent, and which factor doesn't influence the efficiency so obviously. The higher R explains that the corresponding factor influences the efficiency in higher degree. I, II and III in Table 3 are the other important parameters. If the value of II is bigger than that of I and III, the level II of the corresponding factor is the best level, which is on the base that high efficiency is expected. Table 3 shows that factor A (Temp.) is the most influential one to combustion efficiency, and the amount of BOF slag, PCR and the particle size of BOF slag are secondary factors. So, in order to enhance the PC combustion efficiency, the change of temperature should be considered firstly, and the amount of BOF slag is another important factor that we should refer especially.

With the data shown in Table 3, the influence of every factor on PC combustion efficiency(η) can be indicated clearly in the form of figure.

The influence degree of PCR, particle size of BOF slag and the amount of BOF slag on the combustion efficiency and its reasons are similar to the description in the paper written by authors^[6]. The increase of PCR can improve the PC combustion efficiency. The increase of the amount of BOF slag decreases PC combustion efficiency, but when 30g BOF slag is

added the PC combustion efficiency only decreases 5%.

Table 3 Test analysis in blowpipe model

Levels	η	Factors				
		A	B	C	D	E
I		44.38	45.83	51.16	50.42	48.45
II		48.17	46.94	46.92	47.42	43.32
III		50.80	50.57	45.26	45.50	51.57
R		6.42	4.74	5.9	4.92	3.12

To the influence of temperature it can be concluded from Figure 2 that the increase of temperature can improve the PC combustion efficiency. The reasons can be explained as follows; firstly, the higher temperature can accelerate the heating and ignition of the PC, and thus combustion time can be longer in the reaction area, secondly, according to the following formula:

$$r = A_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Where, A_0 is the coefficient before exponent item; E is activation energy; R is gas constant; T is absolute temperature; r is the reaction velocity. Activation energy is the energy that is necessary for the molecules to overcome the energy resistance which exists during the reaction transition, and the activation energy is a constant that has no more relation with the temperature. So it can be easily found from the analysis of the formula above that with the increase of temperature, the exponent item becomes bigger, and the reaction velocity is accelerated, thus the combustion efficiency is improved. The two reasons above explain the fact that increase of temperature can improve the PC combustion efficiency. That's why the iron-makers always keep the temperature of the blast air very high.

Figure 3 shows that with the increase of oxygen enrichment in the blowing pipe model

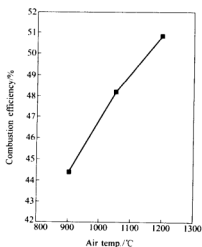


Figure 2 Influence of air temp.

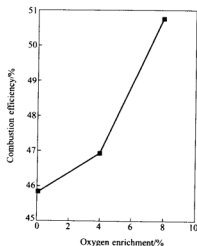


Figure 3 Influence of oxygen enrichment

the PC combustion efficiency is going up. The phenomenon can be explained as follows, the pressure difference between the atmospheric oxygen pressure around the PC and the oxygen pressure of the PC surface is enhanced, which can accelerate the diffusion of oxygen from atmosphere to PC pellet surface and accelerate the PC pellet combustion velocity. On the other hand, the oxygen enrichment blast can make the nitrogen content of the atmosphere lower than before, and thus the gas amount after combustion is decreased. The modicum product gas is beneficial to the increase of its temperature. As we know, the increase of reaction temperature can improve the PC combustion efficiency. So it can be concluded that with the increase of oxygen enrichment in the blowing pipe model the PC combustion efficiency is going up.

4 Conclusions

According to the analysis above, the following conclusions can be obtained;

(1) The increase of temperature, oxygen enrichment and PCR can improve the PC combustion efficiency. The increase of the amount of BOF slag decreases PC combustion efficiency, but when 30g BOF slag is added the PC combustion efficiency only decreases 5%.

(2) Temperature is the more influential factor to combustion efficiency than the amount of BOF slag. The negative influence led by BOF slag can be covered by improving the temperature a little.

References

- 1 Niu J K, et al. Environmental protection in iron making (in Chinese). Ironmaking, 1998, (1)
- 2 Shan Z F. Analysis of dealing with BOF slag in the world (in Chinese). Industry safety and dust removal, 2000, (2); 27
- 3 Ma Jitang. Injection of flux into the blast furnace via tuyeres for optimizing slag formation. ISIJ international, 1999, 39(7); 697~704
- 4 McKeel D. Development of blast furnace coal injection. Steel Times, 1992, (10); 464
- 5 Zong Yabing, et al. Tentative study on the influence of BOF slag on PC combustion efficiency in fixed bed. In: Metallurgy Research. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003; 376~381

烧结电除尘器板线配置优化试验研究

莫志英 宗燕兵 何 鹏 张 荣 苍大强

(北京大学)

潘民兴

(诸暨电除尘器研究所)

摘 要:通过对电除尘器常用的 6 种阴极线在 C 型阳极板,同极间距为 400mm 下进行板电流密度和伏安特性测试,分析了各种极配的特点及其适用的工况,理论上得出烧结厂电除尘器最佳的阴极线类型,为以后烧结电除尘器的改造和新建提供科学依据。

关键词:电除尘器 板电流密度 伏安特性

FAVORABLE CIRCUIT DISPOSITION TEST OF ELECTRO-STATIC PRECIPITATOR FOR SINTERING PLANT

Mo Zhiying Zong Yanbing He Peng Zhang Rong Cang Daqiang

(University of Science and Technology Beijing)

Pan Minxing

(Zhuji ESP Research Institute)

Abstract: With the gap set to 400mm, experiments of 6 different discharge electrodes with C type anode plate have been carried out to test the plate-current density and voltage/current characteristics, corresponding curves are drawn and each match is analyzed. Favorable cathode type for sintering plant is obtained theoretically, which provides scientific basis for ESP construction and modification of sintering plants.

Keywords: electro-static precipitator plate-current density voltage/current characteristics

1 引言

近年来,黑色冶金行业的大型烧结除尘由于比电阻高、阵发性负荷严重、烟气量大而成为环保领域的技术难题。电除尘器因具有净化效率高、阻力损失小、处理烟气量大、自动化程度高等特点,在钢铁企业的烧结厂得到了广泛应用^[1]。研制大型烧结系统电除尘器一直以来都是国家重大技术装备科技攻关项目。电除尘器的极配形式和电场特性是影响除尘效率的关键。在一定的范围内合理的极配形式是提高除尘性能的最有效的途径。对于某一特定理化性质的烟尘有其最佳的板线配置方式^[2]。本文针对烧结厂烟尘特性,通过试验得出其最佳的电除尘器板线配置。

2 试验方法

2.1 板电流密度的测定

板电流特性的研究方法主要包括试验测量、近似计算和数值计算方法。试验测量是最原始、直接的方法,现在仍被广泛使用。

极板电流密度利用“放电性能试验台”(见图 1)测定,在极板上先粘贴一层绝缘薄膜,再贴上若干条薄铜片,每条铜片分别接上一只微电流表,在极板、极线间加上低于击穿电压的电压值,测出各薄铜片上的电流,即可以得到该种极配形式下极板上的电流密度分布情况。

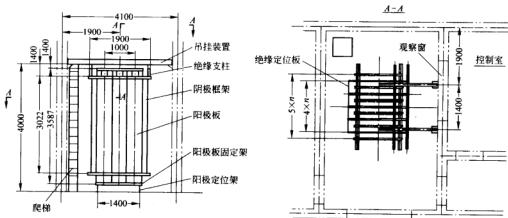


图 1 放电性能试验台

按极板上各薄铜片上测得的电流,可做出极板上的电流密度分布曲线,形象地表达极板上的电流密度分布的均匀性,按极板上各薄铜片上测得的电流,计算各薄铜片上的平均电流 \bar{I} 和板电流密度分布相对均方根差 σ_r ,并以 σ_r 表示板电流密度分布的相对均匀性,计算公式如下^[3]:

$$\bar{I} = \frac{\sum_{i=1}^n I_i}{n} \quad (1)$$

$$\delta = \frac{I_{\Sigma}}{S} \quad (I_{\Sigma} = n\bar{I}) \quad (2)$$

$$\sigma_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{I} - I_i)^2}{(n-1)\bar{I}^2}} \quad (3)$$

式中 \bar{I} ——薄铜片上的平均电流, μA ;

n ——薄铜片数量,个;

I_i ——各薄铜片上的电流, μA ;

δ ——板电流密度, $\mu\text{A}/\text{m}^2$;

S ——薄片所对应的面积, m^2 。

经过计算得到的 σ 值越小, 表示板电流密度分布越均匀。本试验各等面积的薄片是垂直地贴于阳极板上(极板悬挂好后, 薄片垂直于地面), 测得的是阳极板沿水平方向(x 方向)的板电流密度分布。

2.2 伏安特性的测定

在同样极间距下, 阴阳极间施加不同的电压, 测得不同电压下的电流值, 即可做出该种极配形式下的伏安特性曲线。

3 试验结果

试验是在大气压为 104200Pa 左右, 室温在 20°C , 相对湿度为 89%~55% 的空气介质条件下进行的, 板线配置形式如图 2 所示。

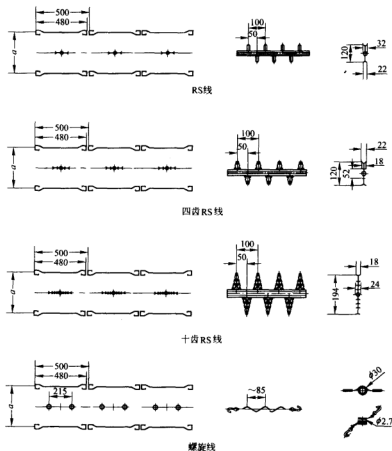


图 2 极配形式(一)

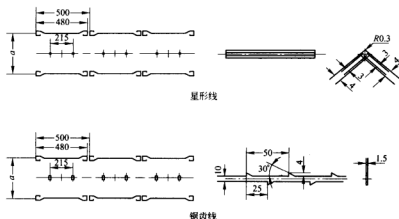


图 2 极配形式(二)

表 1 为板电流密度试验数据,图 3 为同极间距 400mm 时的板电流密度分布曲线。表 2 为伏安特性试验数据汇总表,图 4 为同极间距 400mm 时的伏安特性曲线。

表 1 板电流密度试验数据表

同极间距/mm	测量电压/kV	阴极线	总电流/ μA	板电流密度/ $\mu\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	电流分布均匀性 σ_t
400	70	RS 线	269.1	358.8	0.454
		四齿 RS 线	265.9	354.5	0.388
		十齿 RS 线	336.6	448.8	0.382
	80	螺旋线	151.9	202.5	0.256
	70	星形线	193.2	257.6	0.255
		锯齿线	277.2	369.6	0.331

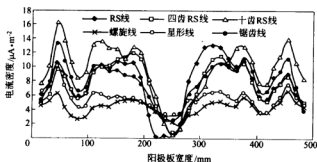


图 3 同极间距 400mm 时的板电流密度分布曲线

表 2 伏安特性试验数据汇总表

电压/kV 电流/ μ A 间距(极线)		15	20	30	40	50	60	70	80	90	击穿 电压 /kV
400mm	RS线	3.5	11.6	31.7	72.8	120.6	180.5	273	376	492	133
	四齿 RS 线	2.7	9.3	34.8	69.5	117.8	175.7	263	371	489	135
	十齿 RS 线	3.2	13.5	39.1	84.2	144.5	232	341	477	636	131
	螺旋线			0.08	0.23	1.82	8.72	65.9	145.2	257	120
	星形线		1.7	9.8	29.4	63.5	119.8	181.3	293	395	120
	锯齿线		1.9	18.3	52.8	99.2	170.3	275	407	542	117

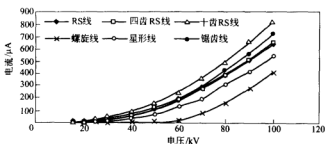


图 4 同极间距 400mm 时的伏安特性曲线

4 结果分析及讨论

试验中只对沿 x 方向的板电流密度分布进行了测试,原因如下:(1)如果既要测 x 方向又要测 y 方向板电流密度的话,必须要取点测量,电晕发生时,在 $1\sim 2\text{cm}^2$ 的铜片上的电流非常小,考虑到实际情况,试验室一般都不配备这么精密的电流表;(2)自从国内引进电除尘器以来,两齿间距恒定为 100mm,所以没有必要测电流密度纵向分布来重新设定两齿间距,因此现行改进的测试装置为纵向小铜条测电流密度的横向分布。

电除尘器的核心是板线结构及其配置,它直接决定了电场和流场,并通过其影响粉尘的荷电、沉降和清除。合理的极配可使粉尘最大限度地荷电、沉降,最小限度地产生二次扬尘,最大限度地利用极板面积,降低钢耗^[4]。一种极线的好坏,不能单从放电电流的大小和均匀性来衡量,而应结合实际工况来确定它适用于哪种场合。

根据上述数据和分析可以得到:

(1)从表 2 和图 4 可以明显看出,三种 RS 线的起晕电压远低于另外三种极线,在同一电压(例如 80kV)下的电流也是高于螺旋线和星形线,它们的击穿电压也明显高于另外三种极线,这充分说明了 RS 线具有起晕电压较低,放电强烈,电流密度大,工作电压范围宽的特性。它比较适合于高烟尘浓度的工况条件。

(2)RS 芒刺线起晕电压较低,放电强烈,电流密度大,刚性强,基本不会断线,但从板电流密度曲线上可以看出极线对应处板电流存在“死区”(图 2 阳极板 250mm 处),会导致极板

的有效利用率降低。但是对比 RS 线,四齿 RS 线和十齿 RS 线的电流死区较小,电流密度大,故其除尘效率高;此外,由于改进的十齿 RS 线正对着阳极板有冲刺,此改进措施可以减小电流“死区”。从表 1 和图 3 中可以明显看出,相对 RS 线和四齿 RS 线,十齿 RS 线放电更强烈,电流密度更大,工作电压范围更宽,但其钢耗多,因此其价格也高。从表 1 中的电流分布均匀性(σ_r)可以看出,十齿 RS 线和四齿 RS 线的板电流密度明显较 RS 均匀得多。

(3) 锯齿线起晕电压较低、放电强烈、电流密度大,电流密度分布比三种 RS 线更均匀,耗材较少,故成本较低,但容易断线,安装麻烦,它也比较适合于高烟尘浓度的工况条件。

(4) 螺旋线是一种非芒刺类极线,电流密度较小,板电流分布均匀,装配简单,重量较轻,它比较适合于烟尘浓度较低的电场。

(5) 星形线也是一种非芒刺类极线,电流密度较小,分布较均匀,耗材较少,故成本较低,但容易断线,它比较适合于烟尘浓度较低的电场。

5 结论

针对烧结机烟尘的烟气量较大,含尘浓度高,含铁量高,密度大,比电阻高,黏附性强等特点^[5]。采用四齿或十齿 RS 芒刺线最符合烧结机的烟尘工况,对于具体的厂家可以选择采用四齿或是十齿 RS 线,主要还是考虑实际的烟气情况以及厂家的购买能力^[6]。

参 考 文 献

- 1 [美]小奥格尔斯比 S. 尼科尔斯 GB 电除尘器. 谭天祐,译,王励前,校. 北京: 水利电力出版社,1983
- 2 解广润,陈慈萱. 高压静电除尘. 北京: 水利电力出版社,1993
- 3 金良超. 正交设计与多指标分析. 北京: 中国铁道出版社,1988
- 4 郭日生. 电除尘器板电流特性及其板线配置研究: [博士学位论文]. 北京: 国家图书馆,1990
- 5 李宝义,孙承波. GD 型电除尘器在中小型烧结机机尾的应用. 重型机械,63~66
- 6 温静. 电除尘器设计参数的选择. 电力环境保护,12(1):10~13

提高高炉净环水浓缩倍数的缓蚀阻垢试验研究

严晔楠 苍大强 李素芹 宗燕兵 李 闯

(北京科技大学)

摘 要:研究了某高炉净环水最佳浓缩倍数的确定方法及高浓缩倍数运行时水质的缓蚀阻垢问题,筛选出了一种经济有效的复合配方,该配方可将特定硬度水的结垢及腐蚀速率控制在国家标准范围内,可保证高炉净环水高浓缩倍数下的水质稳定。研究结果对节约水资源、延长设备寿命等具有重要意义。

关键字:高炉净环水 浓缩倍数 阻垢缓蚀

EXPERIMENTAL RESEARCH ON WATER QUALITY STABILITY TO INCREASE THE CYCLES OF CONCENTRATION OF BLAST FURNACE CLEAN CIRCULATING COOLING WATER

Yan Yanan Cang Daqiang Li Suqin Zong Yanbing Li Chuang

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Aiming at blast furnace clean circulating water, a method of determining the optimal cycles of concentration is investigated, and the scale and corrosion inhibition problem of water quality in high cycles of concentration is studied. An economic and effective complex direction has been exploited. The laboratory study results show that the ratio of scale and corrosion can satisfy the national standards by using this direction, which has good capabilities of scale and corrosion inhibition. With this direction, the stable running of blast furnace circulating water can be ensured, which can both contribute to water-saving and longevity prolonging of the blast furnace.

Keywords: clean circulating water of blast furnace cycles of concentration scale and corrosion inhibition

1 引言

高炉净环水主要是高炉、热风炉等设备的间接冷却水。由于不与产品接触,使用后的水质基本不受污染仅温度升高,一般降温后就可循环使用。然而使用过程中,由于水分不断蒸发,水中各种盐离子的浓度不断增大,这种盐分浓缩程度常用浓缩倍数来表示^[1]。循环冷却水节约用水的主要途径是提高浓缩倍数,从节约水量、环境保护及减少排污等角度考虑,实现高浓缩倍数运行是循环冷却水处理的主要方向。我国冶金行业水处理起步比较晚,由于工艺或水处理技术等各方面原因,循环冷却水浓缩倍数普遍比较低,一般在1~1.8,甚至少数厂家至今仍未实现冷却水的加药处理和循环处理^[2]。因此,从实现节约用水和增加企业效益来考虑,提高高炉净环水浓缩倍数还是大有潜力可挖的;同时,提高循环冷却水的浓缩倍数,进而提高水的重复利用率,也是节约用水,减少水环境污染的重要手段。

2 最佳浓缩倍数的确定

提高浓缩倍数,可以降低补充水的用量,节约水资源;同时还可以降低排污水量,减少对环境的污染和废水的处理量。然而,过多地提高浓缩倍数,不但会使水中的盐度、碱度升得太高,水的结垢倾向增大,还会使循环冷却水中的腐蚀性离子含量增加,水的腐蚀性增强;过多地提高浓缩倍数还会使药剂在冷却水系统内的停留时间增长而水解。因此,冷却水的浓缩倍数并不是越高越好。应当选择一个合理的最佳的浓缩倍数,既达到节水的目的,又不会给水质处理增加太大的难度。

设循环冷却水进出口水温分别为 42°C 和 30°C ,通过计算确定不同浓缩倍数时的补充水量、排污水量以及节约水量占循环水量的百分比^[3]。

蒸发损失水量:

$$E = RC_p \Delta t / r \quad (1)$$

风吹损失量(按 $0.05\%R$ 计):

$$D = R \times 0.05\% \quad (2)$$

总排污水量:

$$B_T = E / (K - 1) \quad (3)$$

排污水量:

$$B = B_T - D \quad (4)$$

补充水量:

$$M = B_T + E \quad (5)$$

式中 C_p ——水的热容量(比热), $C_p = 4.178 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C})$;

Δt ——水的进出口温度差, $^{\circ}\text{C}$;

r ——水的蒸发潜热, $r = 2401 \text{ kJ}/\text{kg}$ 。

对于天铁高炉净环水,取 $R = 12000 \text{ m}^3/\text{h}$, $\Delta t = 12^{\circ}\text{C}$,由式(1)~式(5),对该循环水系统不同浓缩倍数下的各种运行参数进行计算,结果如表1所示。

表1 不同浓缩倍数下冷却水的各种运行参数值

浓缩倍数	循环水量 $/\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	蒸发损失 $/\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	风吹损失 $/\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	总排污量 $/\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	补充水量 $/\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	节水率 /%	排污水量 $/\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	减少排污率 /%
1.0	12000	0	0	12000	12000	0	12000	0
1.05	12000	209.26	6	4185.2	4394.46	63.4	4179.2	65.2
1.1	12000	209.26	6	2092.6	2301.86	80.8	2086.6	82.6
1.5	12000	209.26	6	418.52	627.78	94.8	412.52	96.6
2.0	12000	209.26	6	209.26	418.52	96.5	203.26	98.3
3.0	12000	209.26	6	104.63	313.89	97.4	98.63	99.2
4.0	12000	209.26	6	69.75	279.01	97.7	63.75	99.5
5.0	12000	209.26	6	52.32	261.58	97.8	46.32	99.6

由表1可以看出,浓缩倍数较低时,提高浓缩倍数,节水效果很明显;当浓缩倍数提高到3.0以上时,再提高浓缩倍数,节水率变化就不大了,而且浓缩倍数越高,水质稳定的难度就

越大,对于目前的高炉工艺实现起来越困难。因此,对于高炉净环水,最佳浓缩倍数应该在 3.0~4.0 之间。考虑到高炉净环水受其工艺及水处理设施的影响,浓缩倍数提高太多,资金投入较大,对水处理药剂的要求也较高,因此本次试验取其最佳值为 3.0,研究浓缩 3 倍水的缓蚀阻垢新配方。

3 天铁高炉净环水水质分析

天铁高炉净环水循环水量为 11000~13000m³/h,回水经加压喷淋冷却后投加阻垢缓蚀剂循环使用,系统保有水量约 15000m³,以地下水作为补充水。天铁地下水为高硬度高碱度型水质,高炉净环水虽然浓缩倍数偏低,但是结垢性很强。根据中石化《冷却水分析和试验方法》对天铁高炉净环水和补充水水质进行了分析,结果如表 2 所示。

表 2 天铁高炉循环冷却水水质分析结果

项 目	总硬 /mg · L ⁻¹	钙硬 /mg · L ⁻¹	总碱 /mg · L ⁻¹	pH	电导率 /μS	总 PO ₄ ³⁻ /mg · L ⁻¹	总 Cl ⁻ /mg · L ⁻¹	总溶固 /mg · L ⁻¹
净环水	171.124	116.878	233.433	8.39	926	2.4	104.941	
补充水	121.743	95.42	200.2	7.93	811	1.0	60.397	800
3 倍水	365.229	286.26	600.6	8.61	2433	3.0	181.191	24000

由表 2 数据计算的饱和 pH 值和稳定指数的结果^[4]如表 3 所示。

表 3 天铁高炉净环水的饱和 pH 值、稳定指数及水质判定

温度/℃	补 充 水			浓 缩 3 倍 水		
	pH _s	IR	倾 向	pH _s	IR	倾 向
25	7.19	6.45	基本稳定	6.27	3.93	严重结垢
40	6.92	5.91	轻度结垢	6.0	3.39	严重结垢
50	6.76	5.59	轻度结垢	5.84	3.07	严重结垢

由表 3 可以看出,天铁地下补充水原水就有轻度结垢倾向,随着浓缩倍数的提高,冷却水的结垢倾向逐渐加重,3 倍水具有严重结垢倾向。与此同时,由于原水氯离子含量较高,保证碳钢冷却器不被腐蚀也很关键。因此要想提高高炉净环水的浓缩倍数,必须添加合适的阻垢缓蚀剂,以便使其结垢腐蚀都得到较好的控制,从而保证高炉净环水的正常运行。

4 阻垢缓蚀新配方的试验研究

4.1 试验方法和装置^[5]

试验分阻垢和缓蚀两部分。

阻垢试验装置及条件:

- (1) 恒温水浴锅,温度控制在 80±1℃,加热时间为 10h。
- (2) 锥形瓶,配有装了 d=10mm,长约 300mm 玻璃管的胶塞。

缓蚀试验装置如图 1 所示。试验条件如下:

- (1) 试验温度 $45 \pm 1^\circ\text{C}$;
 - (2) 试片转速: 80r/min ;
 - (3) 重复试验次数: 每个试验条件有 3 个试片进行重复试验;
 - (4) 试验周期: 72h 。
- 试验方法采用中石化总公司颁发的《冷却水分析和试验方法》。

4.2 缓蚀阻垢配方的筛选

考虑经济因素, 试验用水处理药剂均为目前钢铁企业常用药剂, 如聚马来酸酐、HEDP、 ZnSO_4 、六偏磷酸钠、ATMP 等。根据不同配比进行了复配正交试验, 筛选出 A、B、C 和 D 四个较好的配方, 分别研究四个配方不同加药量下的阻垢性能, 结果如图 2 所示。

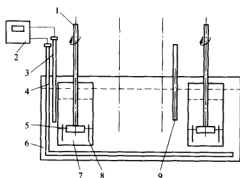


图 1 缓蚀试验装置

1—旋转轴; 2—控温仪; 3—测温探头; 4—电加热器; 5—试片
固定装置; 6—恒温水浴; 7—试杯; 8—试片; 9—温度计

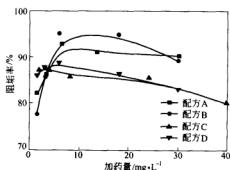


图 2 四种配方的阻垢性能对比曲线

从图 2 可以看出, 四个配方中, 阻垢效果依次为 B、A、D、C。其中 B 的效果最好, 由于 A、B 两种配方采用的药剂相同, 只是配比不同, 因此优选 B 配方进行下一步试验。配方 C、D 尽管总的阻垢性能不如 A 和 B, 但是这两个配方加药量很小时阻垢性能就很好, 而且随着加药量的增加, 阻垢性能比较稳定。比较二者, D 的效果更好。综合上述试验结果, 从节省水处理药剂费用的同时提高阻垢率的角度出发, 采用 B 方案和 D 方案进行下一步试验。

4.3 不同浓缩倍数下的阻垢效果比较

将钙硬和碱度提高到 2.5 倍、3 倍和 4 倍的水平, 继续评价上述两种配方, 结果如表 4 所示。从表 4 可以看出, B 配方在较高硬度的条件下处理效果明显不及 D 配方, 因此, 最终选择 D 配方, 继续评价缓蚀性能。

表 4 两种配方在不同浓缩倍数下的阻垢情况

配 方	浓缩 2.5 倍	浓缩 3 倍	浓缩 4 倍
B	82.37%	74.78%	69.53%
D	97.98%	94.98%	74.82%

4.4 配方 D 的缓蚀性能测定

综合以上分析,当浓缩倍数为 3.0 时,从经济及处理效果考虑,阻垢性能较好的为配方 D。但一个好的水处理配方,需同时满足阻垢和缓蚀的要求,因此,有必要对上述配方的缓蚀性能进行试验研究。试验结果如表 5 所示。

表 5 配方 D 的缓蚀性能测定结果

配 方	浓缩 2.5 倍	浓缩 3 倍	浓缩 4 倍
D	94.74%	95%	94.74%

由上述试验结果可以看出,配方 D 的缓蚀效果非常好,当浓缩倍数为 2.5、3.0、4.0 时,缓蚀率均在 94.74% 以上,可以达到循环冷却水的处理要求。

4.5 配方 D 对于实际高炉净环水浓缩 3.0 倍的阻垢及缓蚀对比试验

取天铁高炉实际补充水 3000mL,加入水处理剂后,在恒温 50℃ 的水浴锅中浓缩蒸发至 1000mL,同时做不加水处理剂的对比试验。试验结果如表 6 所示。

表 6 配方 D 对于实际高炉净环水浓缩 3.0 倍的阻垢缓蚀对比试验

水 样	pH 值	原始 $\rho_{Ca^{2+}}$ /mg · L ⁻¹	试验后 $\rho_{Ca^{2+}}$ /mg · L ⁻¹	挂片失重/g	腐蚀率 /mm · a ⁻¹	阻垢率/%	缓蚀率 (加药后)/%
1 号	7.42	286.29	271.954			88.73	
2 号(空)	8.42	286.29	159.04	0.2135	0.4766		
3 号	4.68	286.29		0.0439	0.0944		80.19

从表 6 结果可以看出,将实际高炉净环水补水浓缩 3 倍,使用该配方处理时,阻垢率能达到 88.73%,其腐蚀率也能满足国家标准 0.125mm/a,可以达到缓蚀阻垢处理要求。

5 结论

通过上述分析可得到以下结论:

- (1) 对不同浓缩倍数下节水率与排污率的计算表明,浓缩倍数小于 3.0 时,提高浓缩倍数,节水效果比较明显,且对于实际高炉生产工艺容易实现。
- (2) 通过对四种配方的对比试验表明,配方 D 具有良好的缓蚀阻垢性能,对于标准配制水其阻垢率和缓蚀率均可达 94% 以上。
- (3) 试验筛选的 D 配方对于实际高硬度、高碱度的高炉净环水具有良好的阻垢缓蚀效果,处理效果均能满足国家标准要求。

参 考 文 献

- 1 黄兵,杨靖中,等.炼铁高炉净环水高 pH 碱性运行的阻垢缓蚀研究.环境工程,1998,16(4):25
- 2 欧阳志.提高循环冷却水浓缩倍数的有效途径.工业水处理,2001,21(9):8
- 3 陈建新.中低硬度型水的缓蚀阻垢研究:[硕士学位论文].天津:天津大学,2001
- 4 龙荷云.循环冷却水处理.南京:江苏科学技术出版社,2001:258~259
- 5 郑淳之.水处理剂和工业循环冷却水系统分析方法.北京:化学工业出版社,2000:214~219

中国废铝再生的意义、现状、机遇与挑战[●]

王永恒 卢惠民

(北京科技大学轻金属研究所)

摘 要:本文比较详细地介绍了我国废铝再生的重要意义和现状,指出处在世界经济全球化的中国面临的机遇和挑战。本文还指出了当前我国铝再生存在的问题,并提出了解决问题的一些对策。

关键词:废铝再生 废铝回收 机遇与挑战

THE SIGNIFICANCE, PRESENT STATES, OPPORTUNITIES AND CHALLENGES OF SCRAP ALUMINUM REGENERATING IN CHINA

Wang Yongheng Lu Huimin

(Light Metals Research Institute, University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The significance and present states of scrap aluminum regenerating in China is presented in detail in this paper, the opportunities and challenges China on the globalized economic era facing are also pointed out. At the same time, the problems of aluminum regenerating in China are given and some countermeasures are discussed in order to resolve the problems of aluminum regenerating.

Keywords: aluminum regenerating scrap aluminum recycling opportunities and challenges

1 引言

1886年,金属铝作为人类发展史上最年轻的金属,利用电解法实现了工业生产。到1900年,世界铝的产量已达7300t。其后的两次世界大战,很快将金属铝的生产推到与历史悠久的铜、铅、锌相比肩的地位。至20世纪60年代初,铝在产量上已跃升为仅次于钢铁的第二大常用金属。目前铝的全球产量和消费量已突破3000万t,到2030年前达到5000万t已不是梦想。而再生铝更是获得了迅速的发展,西方发达国家再生铝生产平均占铝生产总量的50%~55%;日本则高达99%,而我国仅以130万t的产量占原铝的不到20%。

2 我国进行废铝再生的意义

2.1 我国严峻的铝土资源的要求

目前世界已探明的铝土矿为250亿t,我国有23亿t,占世界铝土矿总储量的10%,

● 国家发展与改革委员会国家再生有色金属中长期规划再生铝项目。

但这些铝土矿的品位相对较低,以致我国氧化铝的缺口较大,每年约 $1/3 \sim 1/2$ 依赖进口。20 世纪 90 年代以来中国的废铝进口量迅速增长,1990 年我国废铝的净进口量还不到 0.34 万 t,到 2001 年已增加到 36 万 t,增长近 100 倍^[1,2]。目前世界铝产品的 22% 是通过回收废铝加工制成的^[3]。我国铝资源储量极为有限,相对缺乏,铝再生对我国节约资源具有重要意义。

2.2 节约能源

1t 铝的直流电耗为 $13000 \sim 14500 \text{ kW} \cdot \text{h}$,而废杂铝再生的能耗不足原铝的 5%,即废铝生产再生铝与原铝生产相比节能达 95%~97%,如表 1 所示^[4]。

2.3 减少环境污染

资料表明,每再生 1t 铝,可节能 95%,节水 10.5t,少用固体材料 11t,少排放二氧化碳 0.8t,少排放硫氧化物 0.06t,少处理废液废渣 1.9t,免剥离地表土石 0.6t,免采掘脉石 6.1t^[4~7]。

2.4 投资少、成本低、经济效益显著

发展再生铝生产设备简单,投资少,成本低,经济效益显著。据统计,每生产 1t 再生铝的投资只有原铝投资的 12.5%,其生产成本为原铝生产成本的 10%~15%^[8]。

表 1 生产再生铝与原生铝所需能量比较

能源种类	原生铝/ $\text{GJ} \cdot \text{t}^{-1}$			再生铝/ $\text{GJ} \cdot \text{t}^{-1}$	
	电解、熔炼	其他工序	合计	合计	节能效果/%
电	167609	7068	174677	1083	99.4
天然气、重油等	16167	22314	38481	4414	88.5
总计	183776	29382	213158	5492	97.4

3 我国废铝再生的现状

我国铝再生起步较晚,目前还处在初级阶段。虽然我国是铝生产和消费大国,但废铝的回收利用并未标准化、规范化,尚未建立专门的废铝回收部门。

3.1 再生铝市场的分布

废杂铝是再生铝生产的基础性原料,尽管中国铝消费增长已为中国再生铝产业发展蕴藏了丰富的废杂铝资源,但中国所消费的铝产品尚未大规模进入报废期,因此,中国自产的废杂铝十分有限,进口废杂铝是中国再生铝工业的重要支撑。由于进口废铝在中国再生铝原料构成中占有重要比例,根据初步调查,中国以废铝回收集散及再生铝利用加工的主要区域近 20 余个,但这些区域基本上围绕着进口废杂铝的利用而形成。目前,我国主要的再生铝产业区域便分布在东部沿海及内陆口岸。

3.2 中国再生铝的产量及企业状况

因国家对再生铝的产量没有确切的统计,社会上有很多机构和人士通过各种渠道和计

算方法,得出了不同的估算数据,但总体上,是浮动在 130 万 t 左右。

美国 2002 年再生铝的产量为 300 万 t,日本再生铝产品 2002 年产量约为 120 万 t,我国已高于日本,成为继美国之后的第二大再生铝生产国。据调查,全国约有 2000 家再生铝工厂,但平均年产量仅在 500t 左右。其中生产规模在万吨以上的再生铝企业仅有 30 余家。而发达国家的再生铝企业一般年产量在 5 万 t 以上^[6,7]。总体上比较,我国再生铝工厂规模偏小。

3.3 废杂铝的来源

铝废料一部分来源于金属铝的生产加工过程,如铝渣、铝屑、铝边角料等,这部分废料基本上为生产厂家自行或委托其他单位进行回收再利用,很少流入社会。另一部分来源于回收的社会消费后的报废铝料,如回收的铝门窗、汽车铝铸件、铝易拉罐等,同时也包括少部分流入社会重新被回收利用的生产性废铝。

1998 年中国回收的废旧铝约 125 万 t,2010 年以前,中国废旧铝回收量的年平均增长率为 6%,2010 年的废旧铝回收量可达 251.5 万 t,而 2010 年以后的年平均增长率可达 8%,因为自 20 世纪 80 年代以来消费的铝制品会陆续进入更换期。图 1 所示为 1998~2010 年中国废旧铝的回收量,图 2 所示为中国 1998 年的废铝回收结构^[9]。

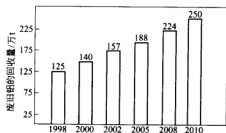


图 1 1998~2010 年中国废旧铝的回收量
(2002 年以后的回收量为预测估计量)

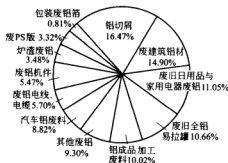


图 2 1998 年中国回收的废铝结构

3.4 铝制品的“服务”年限及其回收率

除有法规规定期限强制报废的产品外,在中国许多产品如家用电器、铝门窗、日用品等的“服务”年限都比发达国家的长得多。20 世纪 80 年代中期安装的窗式空调器有些现在还在使用,可是在工业发达国家的“服务”年限仅七八年或更短。

我国目前尚未拥有独立的、全国性的回收机构或地区性的回收网络,回收企业经营规模普遍较小、设备简陋、尚未形成规模和产业,绝大多数再生铝利用企业不能获得稳定的国产废铝供货渠道和实力强大的供应商。这不利于国产废杂铝的广泛使用及再生铝工业的健康发展。

3.5 预处理技术水平低

我国目前废铝破碎、筛分、挑选、分类等预处理技术水平很低。大部分靠人工挑选与分

类,甚至有些乡镇企业和个体企业,不挑选,不分类,只要是铝废料就一起往炉子里装。这使再生铝的成分变得极为混杂,污染严重,大大降低了再生铝的利用价值。例如,钠是对铝镁合金有害的元素,当钠质量含量大于 0.0018% 时,就会严重影响镁铝合金的工艺性能。同时,我国铝废料有相当多的油漆、塑料、橡胶等,由于熔炼前预处理不好,熔炼时会放出大量的烟尘,严重污染环境和危害身体健康。

3.6 装备陈旧,工艺落后,技术力量薄弱

我国好多废铝回收企业采用“土法”熔炼,技术含量低,工人劳动强度大,生产率低,铝烧损大,实收率低。铝实收率只有 70%~80%,有的还不足 60%,而发达国家则在 90% 以上,有的高达 98%。因此,我国铝再生严重浪费了宝贵的铝资源。

4 中国再生铝产业的发展机遇

4.1 国内废铝供应数量不断扩大将提高再生铝产业的竞争力

近年来,废杂铝原料的缺乏一直困扰着再生铝生产企业,中国很多再生铝利用企业担心今后货源不足,对行业发展前景感到悲观。自 2002 年下半年开始,国产废杂铝的地位明显提高,新疆、保定等原依靠进口废铝的地区,基本改为利用国产废铝,并满足了大部分需求,在此情况下,我国的废杂铝回收潜力已经开始显现,这将为再生铝工业的发展提供更加丰富的资源,也是再生铝工业持续发展的必要条件。中国铝的消费积累量已达到相当的规模,在未来的几年内,所消费的铝将陆续进入回收期,中国废杂铝的回收潜力十分巨大。

4.2 再生铝合金锭出口将持续增长

从海关统计数据来看,自 20 世纪 90 年代开始,我国未锻轧合金铝的出口量在逐年扩大。1992 年出口量约为 8000t,1995 年则达到了 3.3 万 t,1998 年为 8.9 万 t,2001 年则提升至 11.3 万 t,2002 年则更是达到了 16.5 万 t。年均增长水平超过 40%。实际上,我国出口的未锻轧铝合金中至少有 80% 为再生铝系列未锻轧铝合金。

中国再生铝合金产品从 1992 年便已经开始呈现净出口状态,并且以后也在逐年增长。即使在 2002 年原铝产能及出口急剧增长的情况下,再生铝合金出口增幅仍高达 45%,占全部铝出口量的 20%。在未来的几年内,中国再生铝产品的出口仍将会进一步扩大。

4.3 汽车工业对再生铝需求增长强劲

汽车铝铸件行业是再生铝的主要应用领域。据国家权威机构预测,今后 10~15 年,中国将成为全球最大的汽车市场,年销量达到 1700 万辆,汽车保有量超过 1 亿辆。保守估算,对于铸铝材料的需求也在 100 万 t 以上。而目前有能力与汽车工业配套的再生铝冶炼厂总生产能力不足 30 万 t。因此,随着汽车工业的飞速发展,汽车所需的铸铝材料将呈现巨大的缺口,中国再生铝行业也将达到一个前所未有的水平^[6]。

5 中国再生铝产业面临的挑战

5.1 再生铝产业发展面临的环境压力

废杂铝回收利用对环境的污染主要是熔炼过程中产生的粉尘,从我国的废杂铝利用的实际情况来看,目前确实存在着较为严重的环境问题,这是由于我国大部分再生铝企业规模偏小,不具备基本的环保设施,烟尘及废弃物随意排放,给当地居民的生活环境带来很多问题。

我国政府正在加强此方面的控制,在 2003 年下半年,已先后对国内主要废金属市场进行了严格的治理,对小型无合法开业资格的铝冶炼工厂采取坚决的措施予以关闭,较大的再生铝厂要求安装符合环保要求的设备。

5.2 中国再生铝企业面临企业管理及技术进步挑战

与国外发达国家废铝利用相比,中国再生铝产品质量总体较差,并且存在着资源配置和使用的浪费。尽管中国再生铝的产量已达到 130 万~150 万 t,但中国现有的再生铝冶炼工厂是以中小型企业为主,其企业规模、设备、检测能力低下。与国外 80%的再生铝被汽车工业所吸收不同,我国再生铝产品主要销售领域主要为汽配及民用压铸铝行业。绝大部分企业由于技术及管理方面的问题而难以适应汽车工业对高品位铸铝材料的要求。

5.3 再生铝企业面临废铝进口被限制的国际压力

废杂铝进口一直在中国占有相当重要的位置。美国、欧洲、俄罗斯、哈萨克斯坦是我国主要的废铝供应地区。2001 年中国从国外进口废杂铝显著回落,主要受独联体国家的影响。苏联解体后,其所积蓄的大量废铝流入中国,但经过十余年的回收利用,其国内可提供的废铝数量正在减少,同时,这些国家已意识到发展本国再生铝产业的重要性,因此对废杂铝的出口采取了限制政策。东欧国家对出口废铝的限制,很快波及到了其他国家,以德国为首的欧盟也感到废金属日益紧张的压力,从 2003 年开始限制废金属出口。其他国家如南非、委内瑞拉等也将采取措施限制废金属出口。

5.4 再生铝企业面临市场竞争加剧的压力

据保守估算,我国再生铝的企业(包括作坊式的家庭企业)应在 2000 家以上,全国生产能力总计约为 160 万 t 以上,远超过了国内需求及废杂铝资源的可供量,生产能力严重过剩,加剧了该行业的竞争,全行业面临较大的调整要求。

不仅如此,从 2002 年开始,一大批新兴的再生铝工厂陆续建成,原有的再生铝工厂也纷纷进入扩产阶段。2003 年新增生产能力约在 30 万 t 以上,这种扩产势头仍在持续。

6 解决当前铝再生存在问题的对策

6.1 制定相应的行业标准

制定相应的行业标准,规模化生产,鼓励大中型铝企业开发利用再生铝资源。我们已经

认识到小规模、作坊式铝再生的危害,所以应该制定有关铝再生的标准,对达不到标准的小企业关停,同时鼓励大中型铝企业参与再生铝资源的开发利用^[10]。

6.2 大量进口废铝

进口废铝进行再生处理,将能解决大规模铝再生企业原料不足问题,同时缓解铝资源紧张的局面。要调低废铝进口税,加快废铝通关速度。

6.3 提高深加工能力,向终端产品靠拢

只有进行深加工,才能提高产品的附加值,从而提高铝再生企业的经济效益。熔炼和连铸连轧配套,废易拉罐就可直接变成生产易拉罐用的板卷,还可生产各种牌号的铝基合金、镁基合金等。如日本新菱铝回收公司建成了从废铝罐到扁坯的联合工厂,该厂年生产能力为6万t。此举是对我国铝再生工业的一个重要启示。

6.4 采用先进的生产工艺,提高技术水平

为了提高铝再生的经济效益,我们必须采取回收率高、烧损少、节约能源、污染小、产品质量好的先进的铝再生工艺。先进的铝再生工艺有很多种,其中比较有代表性的有流化床法和脉冲雾化回收法。流化床法是由加拿大铝业公司开发的,它可以处理各种废杂铝,并且回收效率高、节约能源、排放物少。脉冲雾化回收法主要用于回收废汽车件,其优点是成本低廉,能耗与雾化气体消耗量低,适用于高合金化的复杂铝合金的再生^[2,11]。

6.5 加强废铝回收网络的建设,提高废铝的分拣水平

美国设有废铝回收专业公司,回收网点遍布全国,而且还有许多民间俱乐部、慈善机关等团体专门开展易拉罐的回收积集,人们普遍接受铝罐的回收措施。我国也应建立完善的废铝回收网络,同时提高分拣水平,使更多的废铝更快地回收利用。

6.6 加大科研投入

加大科研投入,开发出适合我国国情的技术、工艺、设备。制定工艺技术和装备路线,不断进行技术改造,提高技术水平和环保治理水平,使再生金属工业走上技术先进、有用物资回收率高、综合利用率高和合理利用、经济效益好、环保达标的健康发展道路。

7 结论

铝再生能够变废为宝、节约资源、节约能源、减少污染,还能提供廉价的铝合金,具有良好的社会效益和经济效益。我国废铝再生利用存在着巨大潜力,极其丰富的再生资源有待我们去开发利用。

我国对再生铝行业的研究、管理处于起步阶段,重视和加强再生铝行业的管理,使再生铝行业科学健康地发展,对中国铝工业发展具有重要的战略意义。

参考文献

- 1 姚磊.中国废铝资源利用简况[J].中国资源综合利用,2000,(6):14~17
- 2 左玉波,崔建忠.我国废铝再生的意义、现状及对策[J].有色矿冶,2004,(2):56~58
- 3 雷广孝.废旧铝的再生及应用[J].再生资源研究,1996,(1):17~21
- 4 朱玉俭.废铝回收与节约能源[J].世界有色金属,1995,(1):37~41
- 5 杨遇春.再生铝——适应可持续发展的绿色产业[J].中国工程科学,2003,(1):24~32
- 6 杜永立.中国再生铝产业状况及发展趋势[J].有色金属再生与利用,2004,(1):35~37
- 7 李宏伟.机遇与挑战——中国废铝的回收利用与再生铝行业的发展[J].有色金属再生与利用,2003,(4):9~12
- 8 许春香.加强废铝的回收和利用[J].铸造设备研究,2000,(1):13~22
- 9 王祝堂.中国的再生铝工业[J].中国资源综合利用,2002,(9):30~38
- 10 洪丕基.制定分类标准体系提高我国废杂有色金属回收利用水平[J].再生资源研究,1995,(3):21~25
- 11 兰亚忠,王祝堂.先进的废杂铝再生工艺[J].铝加工,1998,21(1):56~60